



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



## Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

## Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

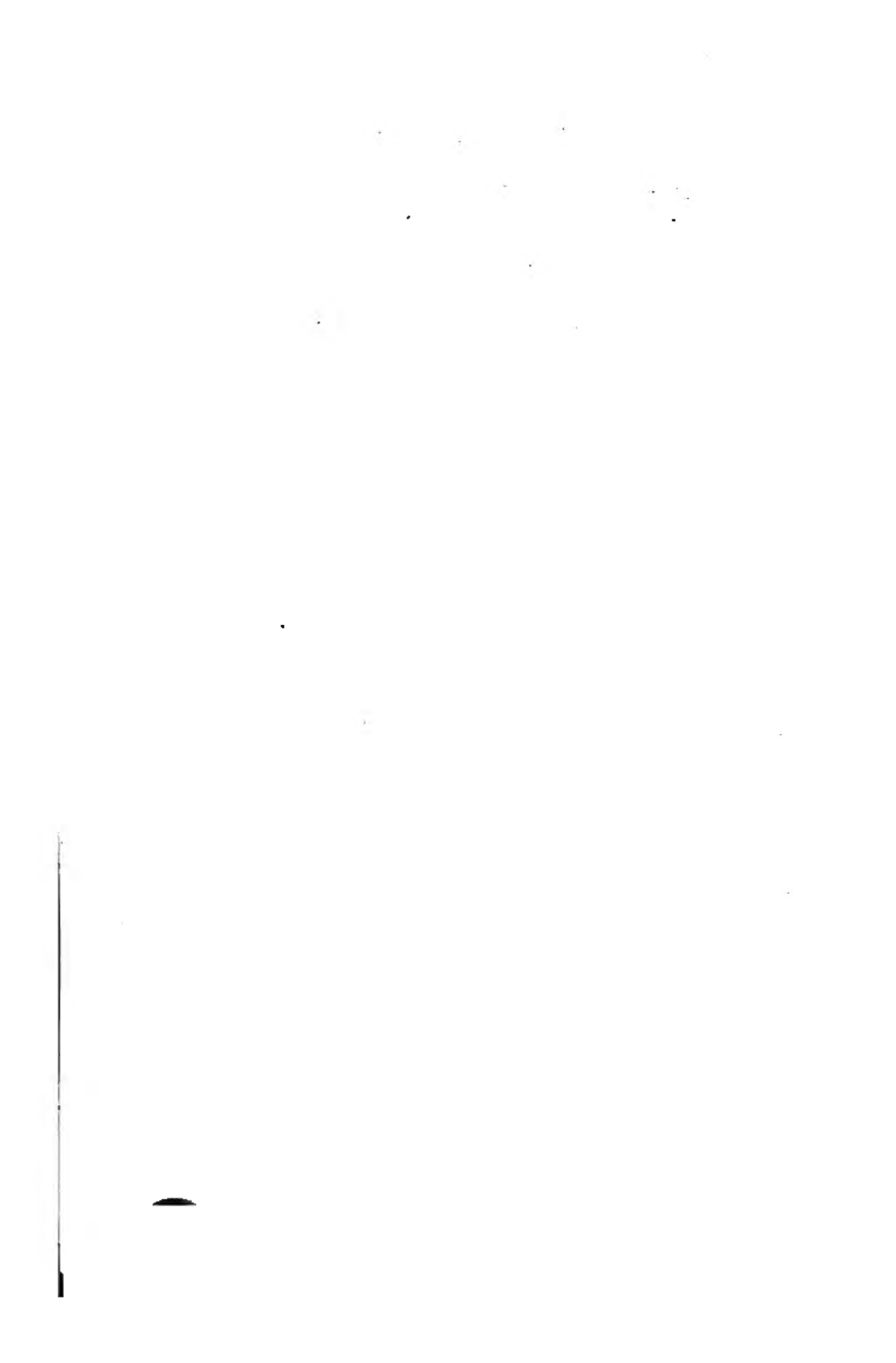
## Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.











~~4~~ ~~J-2~~

QC

1

.A613



**ANNALEN**  
**DER**  
**PHYSIK UND CHEMIE.**

---

**BAND CXXIX.**





**ANNALEN**  
**DER**  
**P H Y S I K**  
**UND**  
**C H E M I E.**

---

**FÜNFTE REIHE.**

---

**HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN**

**VON**

**J. C. POGGENDORFF.**

---

**NEUNTER BAND.**

---

**NEBST FÜNF FIGURENTAFELN.**

---

**LEIPZIG, 1866.**

**VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.**







**ANNALEN**  
**DER**  
**PHYSIK**  
**UND**  
**CHEMIE.**

---

**HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN**

**VON**

**J. C. POGGENDORFF.**

**HUNDERT NEUNUNDZWANZIGSTER BAND.**

**DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERTUNDFÜNFTER.**

---

**NEBST FÜNF FIGURENTAFELN.**

---

**LEIPZIG, 1866.**

**VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.**



# **I n h a l t**

**des Bandes CXXIX der Annalen der Physik und Chemie.**

---

## **Erstes Stück.**

	Seite
I. Ueber die regelmässigen Verwachsungen, die bei den Periklin genannten Abänderungen des Albits vorkommen; von G. Rose .	1
II. Experimentaler Beweis, daß der galvanische Strom unabhängig von der entwickelten Wärme feste Körper ausdehnt; von E. Edlund	15
III. Optische Experimental-Untersuchungen; von G. Quincke . .	44
V. Herstellung von Metallspiegeln.	
IV. Ueber die Absorption der strahlenden Wärme durch trockne und durch feuchte Luft; von H. Wild . . . . .	57
V. Ueber den Einfluß des Ventils auf den Batteriestrom; von K. W. Knochenhauer . . . . .	78
VI. Ueber die Benutzung von Eisenchlorid zu galvanischen Säulen; von A. v. Eccher . . . . .	93
VII. Ueber die Wärmecapacität verschiedener Bodenarten und deren Einfluß auf die Pflanze, nebst kritischen Bemerkungen über Methoden der Bestimmung derselben; von L. Pfaundler . . .	102
VIII. Ueber die Durchbohrung des Stanniols durch den Entladungsschlag der elektrischen Batterie; von W. Hankel . . . .	135
IX. Bemerkungen zu Dr. Siemens Abhandlung »Zur Frage der Widerstands-Einheit«; von A. Matthiessen . . . . .	161
X. Ueber das Sieden einer rotirenden Flüssigkeit; von A. Mousson	168
XI. Meteoritenfall bei Saint-Mesmin im Aube-Departement am 30. Mai 1866; von Daubrée . . . . .	174



XII. Der Meteorit von Tamentit in Afrika nach dem Berichte Gerhard Rohlf's; von A. Saks . . . . .	176
XIII. Aelterer Meteoritenfall . . . . .	176

(Geschlossen am 5. October 1866.)

## Zweites Stück.

I. Optische Experimental-Untersuchungen; von G. Quincke (Schluss)	177
VI. Ueber Newton'sche Farbenringe und totale Reflexion des Lichtes bei Metallen.	
II. Berechnung von Kupffer's Beobachtungen über die Elasticität schwerer Metallstäbe; von K. Zöppritz . . . . .	219
III. Ueber ein Instrument zum Messen der horizontalen Entfernung und des Höhenunterschiedes; von C. Bohn . . . . .	238
IV. Ueber die Bestimmung der Wärmeleitungsfähigkeit dünner Metallstäbe; von W. Dumas . . . . .	272
V. Ueber sogenannte übersättigte Salzlösungen; von Hugo Schiff.	292
VI. Die Ausdehnung des Wassers bei Temperaturen unter 4° R.; von Weidner . . . . .	300
VII. Ueber die Schwingungen von Glasfäden, die an einem ihrer Enden befestigt sind; von H. Valérius . . . . .	308
VIII. Ueber die relativen Intensitäten des directen und zerstreuten Sonnenlichts; von R. Clausius . . . . .	330
IX. Notiz zur Theorie der Spectral-Apparate; von L. Ditscheiner	336
X. Ueber einen optischen Versuch; von Demselben . . . . .	340
XI. Neue Untersuchungen über die optischen Eigenschaften natürlicher und künstlicher Krystalle und über die Veränderungen dieser Eigenschaften durch die Wärme; von Des Cloiseaux . . . .	345
XII. Neue Meteoriten; von O. Buchner . . . . .	350
XIII. Prioritätsansprüche in Betreff der negativen Fluorescenz oder Calorescenz oder Calcescenz; von H. Emsmann . . . . .	352

(Geschlossen am 25. October 1866.)

**Drittes Stück.**

I. Ueber die Spannkraft der Dämpfe von Flüssigkeitsgemischen; von A. Wüllner . . . . .	353
II. Die Sedimentär-Erscheinungen und ihr Zusammenhang mit verwandten physikalischen Verhältnissen; von F. Schulze . . .	366
III. Spectral-Apparat und Reflexionsgoniometer; von Börsch . .	384
IV. Ueber die Bestimmung der Wärmeleitungsfähigkeit dünner Metallstäbe; von W. Dumas (Schluß) . . . . .	393
V. Ueber die chemische Constitution des Ostseewassers in verschiedenen Gegenden; von Baron A. F. Saks . . . . .	412
VI. Untersuchungen über die Niveauverschiedenheit des Wasserspiegels der Ostsee; von Demselben . . . . .	429
VII. Ueber den Wassergehalt durchnäfster Erdmassen; von F. C. Henrici . . . . .	437
VIII. Zur Theorie einer rotirenden Flüssigkeit, deren Molecüle sich gegenseitig anziehen; von G. R. Dahlander . . . . .	443
IX. Ueber Selenbromid; von R. Schneider . . . . .	450
X. Ueber die Abschwächung der reducirenden Kraft des Wasserstoffs durch Beimengung von chemisch indifferenten Gasen; von W. Müller . . . . .	459
XI. Ueber eine Vorrichtung zur mechanisch-graphischen Darstellung der Schwingungscurven; von E. Mach . . . . .	464
XII. Ueber einige merkwürdige Punkte in Linsen und Linsensystemen; von J. B. Listing . . . . .	466
XIII. Ueber die Umwandlung von Kalkspath in Aragonit; von F. Sandberger . . . . .	472
XIV. Zu Hrn. Brezina's Vorschlag einer Modification des Stauroskops; von F. v. Kobell . . . . .	478
XV. Bemerkungen zum letzten Aufsatz von Hrn. F. Pfaff; von Hrn. Des Cloiseaux . . . . .	479

(Geschlossen am 24. November 1866.)

**Viertes Stück.**

I. Ueber die Deville'sche Dissociationstheorie; von H. W. Schröder van der Kolk . . . . .	481
---	-----

	Seite
II. Ueber das Spectrum des elektrischen Büschel- und Glimmlichts in der Luft; von A. Schimkow . . . . .	508
III. Ueber Widerstandbestimmungen bei Thermosäulen; von W. Beetz . . . . .	527
IV. Die Contrastfarben im Nachbilde; von Fr. Burckhardt . .	529
V. Ueber die Absorption und dialytische Trennung der Gase durch Colloïdscheidewände; von Th. Graham . . . . .	548
VI. Inductionsströme beim Tordiren von Eisendrähten, durch welche ein galvanischer Strom geleitet wird; von G. Wiedemann . .	616
VII. Notiz über die Mineralvarietäten und allotropen Modificationen; von A. Schrauf . . . . .	619
VIII. Ueber die Verbindungen des Selens mit dem Jod; von R. Schneider . . . . .	627
IX. Vorläufige Mittheilung über Selencyan und Schwefelcyan; von Demselben . . . . .	634
X. Ueber die Trennung des Kaliums vom Natrium und mehreren an- deren Substanzen mittelst Platinchlorid; von R. Finkener . .	637
XI. Methode für fortlaufende Beobachtungen der Meerestemperatur bei Tiefenmessungen, vorgeschlagen von Werner und Wilhelm Siemens . . . . .	647
XII. Ueber ein Mittel, die Sonnenstrahlen im Brennpunkt der Fern- röhre zu schwächen; von L. Foucault . . . . .	649
XIII. Ueber die Bewegung eines freien Theilchens auf einer sich drehenden Kugel; von A. Mousson . . . . .	652
XIV. Außerordentlicher Meteorsteinfall in Ungarn; von Haidinger	658
XV. Dauer der Licht-Eindrücke; von Laborde . . . . .	660

( Geschlossen am 2. Januar 1867. )

---

## Nachweis zu den Figurentafeln.

---

Taf. I. — G. Rose, Fig. 1, S. 4; Fig. 2, 3, 4, 5, S. 3 u. 4; Fig. 6, S. 10, Fig. 7 u. 8, S. 10 u. 11.

Taf. II. — G. Rose, Fig. 1 u. 2, S. 6; Fig. 3, 4, 5, 6, S. 7; Fig. 7, S. 8; Fig. 8, S. 11.

Taf. III. — Quincke, Fig. 1 u. 2, S. 49; Fig. 3, S. 50; Fig. 4, S. 178; Fig. 5, S. 185; Fig. 6, S. 190; Fig. 7 u. 8, S. 216; Fig. 9, S. 217. — Edlund Fig. 10, S. 18; Fig. 11, S. 20; Fig. 12, S. 22 (Sind im Text fälschlich als Fig. 1, 2, 3 Taf. I. aufgeführt). — Valérius Fig. 13 bis 19, S. 312 u. 313; Fig. 20, S. 318. — Pfaundler, Fig. 21, S. 107.

Taf. IV. — Bohn, Fig. 1, S. 239; Fig. 2, S. 243; Fig. 3, S. 244; Fig. 4, S. 248; Fig. 5 bis 8, S. 250; Fig. 9 u. 10, S. 252; Fig. 11, S. 253; Fig. 12, S. 255; Fig. 13, S. 265.

Taf. V. — Börsch, Fig. 1 u. 2, S. 384; Fig. 3 bis 7, S. 390 u. 391.

---

## **Berichtigungen.**

---

**Zum Aufsatz von G. Rose in diesem Bande.**

**S. 10 Z. 12 v. u. statt: auf dieser Fläche senkrechten Fläche, lies: auf dieser Fläche schiefwinklichen Fläche.**

**Zum Aufsatz von F. Schulze in diesem Bande.**

**S. 366 Z. 11 v. u. statt: Sedimentär-Erscheinungen, lies: Sedimentir-Erscheinungen**

**S. 369 Z. 3 v. o. statt: Ausbeutung, lies: Beobachtung**

**S. 373 Z. 18 v. o. statt: Salpetersäure, lies: Salzsäure**

**S. 380 Z. 4 v. u. statt: letzten, lies: besten**

**S. 381 Z. 18 v. o. statt: bereitete, lies: bewirkte**

**S. 382 Z. 9 v. u. statt: erteilt, lies: enthielt**

**S. 383 Z. 5 v. o. statt: Dünnungs-Meliorationsmittel; lies: Düngungs- und Meliorationsmittel**

---

---

I. *Ueber die regelmässigen Verwachsungen, die bei den Periklin genannten Abänderungen des Albits vorkommen; von Gustav Rose.*

---

Bekannt ist die grosse Neigung des Albits in Zwillingkrystallen vorzukommen; sie ist so gross, dass einfache Krystalle in der That zu den Seltenheiten gehören. Die Zwillingkrystalle sind aber hauptsächlich zweierlei Art; bei den einen sind die Individuen mit der Längsfläche *M* verbunden, und diese Fläche ist zu gleicher Zeit die Zwillingsebene, bei den anderen sind sie mit der schiefen Endfläche *P* verbunden, doch ist hier diese Fläche nur die Zusammenwachsungsebene, nicht die Zwillingsebene. Es ist selten, dass das eine oder das andere Individuum der letztern Zwillinge mit einem dritten Individuum nach dem Gesetze der erstern Zwillinge verbunden ist, und noch viel seltener, doch gar nicht ohne Beispiel, dass Individuen der erstern Zwillinge mit andern Krystallen nach dem Gesetze der letztern Zwillinge verbunden sind. Bei beiden herrschen die der Verwachsungsebene parallelen Flächen vor, die erstern Zwillinge werden durch Vorherrschen der Längsfläche ganz tafelfartig, und bei dem letzteren sind die schiefen Endflächen so gross, dass sie sich von dem obern und untern Ende berühren, oder in Kanten schneiden.

Die ersteren Zwillingkrystalle mit den *M* Flächen als Zwillingsebene habe ich schon bei der ersten Beschreibung des Albits im Jahre 1823 bekannt gemacht<sup>1)</sup>. Die Individuen sind gewöhnlich nur aneinander gewachsen, doch auch zuweilen durcheinander gewachsen, wie ich in einer neuern

1) Gilbert's Annalen der Physik, 1823, Bd. 73, S. 173.

Abhandlung gezeigt habe <sup>1)</sup>. Sie finden sich ferner in **Doppelzwillingen**, in denen die einzelnen Zwillinge wie die einzelnen Feldspathkrystalle in den sogenannten Carlsbader Zwillingsskrystallen verbunden sind, bei denen dann die inneren Hälften der Krystalle gewöhnlich verkümmern oder ganz verschwinden <sup>2)</sup>.

Die Zwillingsskrystalle, in welchen die Individuen mit den schiefen Endflächen *P* verbunden sind, beschrieb zuerst Mohs <sup>3)</sup>. Sie haben ein von den vorigen ganz verschiedenes Ansehen, und dieses hat wohl vorzüglich sowohl Breithaupt, der die Krystalle schon vor Mohs beschrieb <sup>4)</sup>, wie diesen bewogen, daraus eine besondere Mineralspecies zu machen, die Breithaupt, Periklin, Mohs erst vorläufig Feldspath von der Sau-Alpe und vom St. Gotthardt, später <sup>5)</sup> heterotomen Feldspath benannte. Mohs bezeichnete das Zwillingsgesetz bei diesen folgendermaßen: Zusammensetzungsfläche *P*, Zwillingssaxe die lange Diagonale von *P*, und gab als charakteristisches Kennzeichen die einspringende Kante an, die an der Zwillingssgränze auf der Längsfläche *M* sichtbar wäre, und den Kanten der Flächen *M* mit den obern und untern *P*-Flächen parallel ginge. Die Zeichnung (Fig. 90), die Mohs seiner Beschreibung hinzufügte, diente zur Erläuterung derselben.

Kayser zeigte darauf in einer sehr gründlichen Auseinandersetzung <sup>6)</sup>, daß das Zwillingsgesetz und die Lage der

1) Pogg. Ann. 1865, Bd. 125, S. 437. Ich bemerke hierbei, daß Hr. Heasenbergh, der diese Krystalle in der Abhandl. der Senkenberg'schen naturforschenden Ges. von 1858 S. 8 zuerst erwähnt, sie dort als Doppelzwillinge beschrieben hat, doch in einem späteren Nachtrag in demselben Bande S. 248 anführt, daß man sie auch als einfache Durchkreuzungszwillinge betrachten könne, was ich in meinem Aufsätze übersehen hatte, und deshalb hier noch nachträglich anführe.

2) A. a. O. S. 463.

3) Grundriß der Mineralogie 1824, S. 294.

4) Vollständige Charakteristik des Mineralsystems 1823.

5) Leicht fälschliche Anfangsgründe der Naturgeschichte des Mineralreichs Th. 2, S. 291.

6) Pogg. Ann. 1835, Bd. 34, S. 109.



einspringenden Kante an der Zwillingsgrenze, so wie bei-  
des angegeben, nicht zusammen stattfinden könnte; da die  
angegebene Zwillingssaxe auf der Kante  $P/M$  nicht recht-  
winklig stünde, so könne auch die einspringende Kante an  
der Zwillingsgrenze auf  $M$  der obern und untern Kante  
 $P/M$  nicht parallel, und ebenso wenig, wie auch ange-  
geben, dem doppelten Neigungswinkel in der Kante  $P/M$   
gleich seyn. Beide Bedingungen könnten nur in dem Falle  
eintreffen, daß die Zwillingssaxe die Normale auf der kür-  
zeren Diagonale von  $P$  in  $P$  und die Zwillingsebene dem-  
nach eine auf jener Normale senkrechte, und also auch eine  
der kürzeren Diagonale von  $P$  parallele Ebene wäre. So  
ist nun auch das Gesetz in die meisten Lehrbücher der Mi-  
neralogie aufgenommen, und es ist nur noch in wenigen  
neuern Lehrbüchern das alte unrichtige Gesetz beibehalten.

Ich habe nun diese Zwillingsskrystalle in der Fig. 2 und 3  
Taf. I etwas vollständiger gezeichnet, als Kayser in seiner  
Abhandlung Fig. 4 gethan hat. Die  $P$ Flächen beider Indivi-  
duen des Zwillingss sind wohl parallel, aber sie decken sich  
nicht vollständig, einzelne Stellen der  $P$ Flächen des einen  
Individuums treten aus dem andern heraus, oder ziehen  
sich unter diesem zurück, da nur die kürzeren, nicht aber  
die längeren Diagonalen zusammenfallen; die hinteren schie-  
fen Endflächen  $a$  beider Krystalle sind also nicht parallel;  
die Combinationskanten beider Flächen mit den entspre-  
chenden  $P$ Flächen schneiden sich unter spitzem Winkel.  
Die Längsflächen  $M$  bilden an der Zwillingsgrenze auf der  
einen Seite eine einspringende und auf der andern Seite  
eine ausspringende Kante, aber diese ein- und aussprin-  
genden Kanten liegen bald auf der rechten, bald auf der  
linken Seite, wodurch bei diesen Zwillingen zwei Abthei-  
lungen entstehen, die beide gleich häufig vorkommen. Stellt  
man die einfachen Krystalle so, wie ich sie in meiner er-  
sten Abhandlung über den Albit und auch in meiner letzten  
über die Albite von Savoyen gestellt habe, wonach die  
Seitenfläche  $l$  und die scharfe Kante  $P/M$  rechts, und die

Seitenfläche  $T$  und der stumpfe Winkel  $P/M$  links liegen (Fig. 1 Taf. I), so liegt die einspringende Kante auf der Längsfläche auf der rechten Seite, und die ausspringende auf der linken, wenn die Krystalle mit ihren untern  $P$  Flächen aufeinander liegen, und umgekehrt die einspringende Kante auf der linken und die ausspringende auf der rechten, wenn die Krystalle mit den obern  $P$  Flächen verbunden sind <sup>1</sup>). Fig. 2 und 4 Taf. I stellen den ersteren, Fig. 3 und 5 Taf. I den letzteren Fall dar; in Fig. 2 und 3 sind die Krystalle mit der Zusammensetzungsfläche  $P$ , in Fig. 4 und 5 mit der auf der Zwillingssebene rechtwinkligen Fläche verbunden <sup>2</sup>).

Die  $P$  Flächen sind gewöhnlich uneben und parallel den Kanten mit  $T$  grob und unregelmässig gestreift, die Längsflächen  $M$  sind sehr stark vertical, parallel den Kanten mit  $T$  und  $l$  gestreift; die Streifung setzt sich auch auf  $l$  fort, doch ist sie hier viel schwächer und fällt oft ganz fort,  $T$  ist nicht gestreift, aber etwas uneben und warzig und in der Regel viel weniger glatt und glänzend als  $l$ , ungeachtet ihr eine Spaltbarkeit entspricht, die nicht weniger vollkommen, als die nach  $M$  ist. Die hintere schiefe Endfläche  $\alpha$  zu der auch noch häufig die untern hintern Endflächen  $r$  und  $y$  hinzutreten, sind uneben, die übrigen vorkommenden Flächen, wie die den Rhomboïdflächen des Feldspaths entsprechenden Flächen  $p$  und  $o$ , so wie die Abstumpfungsflächen  $f$  und  $z$  der Combinationskanten von  $T$  und  $l$  mit  $M$  sind nur klein, aber meistens glatt.

Die Krystalle, die gewöhnlich nur klein sind, erreichen doch zuweilen die bedeutende Grösse von mehreren Zollen, wie am Gotthardt und in Pfunders in Tyrol. Während aber die kleineren halb durchsichtig bis durchscheinend sind,

- 1) Descloizeaux hat auch diese beiden Abtheilungen bezeichnet, aber für die Bildung dieser Zwillingskrystalle noch das alte unrichtige Gesetz angegeben. (*Manuel de Mineralogie* 1862, T. I, p. 320.)
- 2) Um in den Zeichnungen sogleich das Individuum, dem die Normalstellung gelassen ist, von dem verwendeten zu unterscheiden, sind die Buchstaben der Flächen des letzteren unterstrichen, des ersteren nicht. Die ein- und auspringenden Kanten sind in den Figuren, wo es nöthig schien, mit einem  $\epsilon$  oder  $\alpha$  bezeichnet.

erscheinen die größeren schneeweiss und undurchsichtig, was von den vielen kleinen Höhlungen, die sie enthalten, und einer häufigen schaligen Zusammensetzung nach der *P*Fläche herrührt. Diesem letzteren Umstande ist es auch wohl zuzuschreiben, daß die Spaltbarkeit nach *M* viel unvollkommener erscheint, als sie in der That ist, da bei dem Versuche die Krystalle nach dieser Fläche zu spalten, sie sich so leicht nach der *P*Fläche trennen. Bei den kleineren durchsichtigeren Krystallen ist die Spaltbarkeit nach *M* nicht unvollkommener als nach *T*<sup>1)</sup>.

Wenn bei dem von Kayser angegebenen Gesetze die ein- und ausspringenden Kanten der Flächen *M* an der Zwillingsgrenze den Kanten *P/M* der beiden Individuen in der That parallel seyn müssen, so sieht man bei den Zwillingskrystallen des Albits von Tyrol und der Schweiz allerdings, daß dies sehr häufig nicht der Fall ist, und jene Kante in einer davon abweichenden, weniger schrägen oder oft ganz unregelmässigen Richtung über die Fläche *M* hinläuft. Kayser ist nun der Meinung, daß es beim Albit auch wirklich solche Zwillingskrystalle gebe, die nach dem von Mohs angegebenen, von ihm nur falsch bezogenen Gesetze gebildet wären, und deren Zwillingssaxe die längere Diagonale von *P* wäre. In Fig. 1 seiner Abhandlung giebt er eine Zeichnung solcher Zwillinge. Untersucht man aber die Sache näher, so sieht man, daß durch die abweichende Richtung der Zwillingsskante gar kein neues Zwillingsgesetz bezeichnet wird, und dieselbe theils durch die Streifung der Fläche *M* bei hinzutretender Krümmung besonders aber durch den Umstand hervorgebracht wird, daß die Zusammensetzungsfläche nur in den selteneren Fällen eine ganz gerade Ebene, gewöhnlich eine davon ganz abweichende krumme Fläche ist, wie dies in der Regel der Fall bei Zwillingskrystallen ist, deren Individuen nicht mit der Zwillingsebene, sondern jeder andern Fläche

1) Ich führe dies nur an, weil in der anscheinend unvollkommeneren Spaltbarkeit nach *M* als nach *T* Breithaupt auch einen Unterschied des Periklins von dem übrigen Albit sieht.

verbunden sind, und wie dies namentlich so ausgezeichnet bei den sogenannten Karlsbader Feldspathzwillingen der Fall ist. Man kann sich von dieser Krümmung der Zusammensetzungsfläche leicht beim Zerschlagen der Krystalle überzeugen, doch hindert dies nicht, daß die äußeren *P*Flächen sich vollkommen parallel bleiben, wie dies auch mit den *M*Flächen bei den Karlsbader Feldspathzwillingen der Fall ist. Wie die *P*Flächen, so sind nun auch die Kanten *P/M* der beiden Individuen parallel und durch die Spaltbarkeit hervorgebrachte Sprünge setzen parallel diesen Kanten über die *M*Flächen hin, und durchsetzen so in schräger Richtung die davon abweichende unregelmäßig laufende Zwillingsgränze.

Ich habe, um dies deutlich zu machen, einige der hauptsächlichsten Fälle, immer nach bestimmten Exemplaren in dem hiesigen mineralogischen Museum, in horizontaler und verticaler Projection gezeichnet, und die verhältnismäßige Ausdehnung, wie sie bei den Krystallen stattfindet beibehalten.

Fig. 1 Taf. II stellt eine Verwachsung von zwei Individuen dar, die ziemlich von gleicher Größe sind, daher das untere nur wenig über dem oberen hervortritt. Die Zwillingskante auf der rechten *M*Fläche ist einspringend (Fig. 1a), daher die Individuen mit den untern *P*Flächen verbunden sind, und das obere Ende das normale, das untere das verwendete ist. Die einspringende Kante senkt sich nach hinten, und dies ist fast stets der Fall, ein Steigen derselben nach oben habe ich nie beobachtet.

Fig. 2 Taf. II. Das normale Individuum ist vorherrschend und umschließt das andere oben und unten; letzteres erscheint in dem Profil der linken Seite (Fig. 2b) wie ein eingeschobenes keilförmiges Mittelstück, dehnt sich aber auf der rechten Seite mehr aus und greift auf das andere hinüber (Fig. 2a). Die ausspringende Zwillingskante ist der Kante *P/M* parallel, wie in der Regel, die einspringende Kante senkt sich, wie in dem vorigen Fall, nach hinten. Dieser Fall zeigt recht deutlich, daß die abweichende Lage

der einspringenden Kante eine Folge der Krümmung der Zusammensetzungsfläche ist; unmöglich kann doch ein Krystall, der von einem andern umschlossen wird, mit diesem an der oberen Seite nach einem und an der unteren Seite nach einem andern Gesetze verwachsen seyn.

Fig. 3 Taf. II. Das eine Individuum ist wieder vorherrschend, und das andere in einzelnen Stücken zwischen diesem vertheilt. Das vorherrschende Individuum ist das verwendete, die oberste Zwillingsskante auf dem rechten  $M$  daher eine ausspringende (Fig. 3 b); diese ist hier zum Theil der Kante  $P/M$  parallel, die folgende ausspringende Kante indessen nicht. Die hintere Kante  $P/\alpha$  ist vielfach unterbrochen (Fig. 3 a).

Fig. 4 Taf. II. Gewissermaassen eine Verwachsung von vier Individuen, von denen das zweite und vierte die Normale, das erste und dritte die verwendete Stellung haben. Das erste (oberste) Individuum ist nur sehr dünn, das andere ziemlich dick. Die Zwillingsskanten verlaufen ziemlich regelmässig, nur die zweite (ausspringende) Kante krümmt sich zuletzt nach oben.

Fig. 5 Taf. II. Verwachsung von zwei Individuen, natürliche Grösse. Die Zwillingssgränze läuft sehr unregelmässig, was bei den grösseren Krystallen häufig vorkommt; sie hat aber einen einspringenden Winkel, und liegt auf der linken  $M$  Fläche; das obere Individuum ist daher das verwendete, und die Individuen sind mit den oberen  $P$  Flächen verbunden.

Fig. 6 Taf. II. Ein sehr grosser in seiner natürlichen Grösse dargestellter Krystall; eine zolldicke Platte, deren obere Hauptfläche von  $P$  Flächen, die untere von einer diesen parallelen Spaltungsfläche gebildet wird; die hintere Seite ist verbrochen, auch die vordere Seitenkante durch Bruch verloren gegangen. Die obere Hauptfläche besteht aus den  $P$  Flächen von hauptsächlich fünf Individuen, die durch die grobe Streifung parallel ihren zugehörigen  $T$  Flächen kenntlich sind, und sich nach und nach gegen die Vorderseite auskeilen. Bei dem zweiten Individuum von

hinten an gerechnet drängt sich auf der linken Seite noch ein neues Individuum ein, das aber von jenem ganz umschlossen wird. Auf den beiden Seiten sind die Individuen weiter zu verfolgen, die *M* Flächen wie immer stark gestreift, die *T* Flächen meistens glatt, die *l* Flächen öfter durch kleine Flächen *z* unterbrochen, treten auf der rechten Seite etwas über den *T* Flächen hervor. Die ein- und ausspringenden Kanten, in denen sie an einander gränzen, neigen sich wie fast überall nach hinten; man erkennt hier außer dem kleinen, von dem zweiten ganz umschlossenen sieben Individuen, von denen das 2., 4., 6. in normaler, das 1., 3., 5., 7. in verwendeter Stellung sich befinden. Auf der linken Seite ist der Verlauf der ein- und ausspringenden Kanten am regelmässigsten, auf der rechten ist das unterste (siebente) vorherrschend, und das sechste nur in einzelnen Stücken in diesem vertheilt. Die Kante *T/M* des untersten ist durch eine große Rhomboïdfläche *o* abgestumpft, die sich stätig in eine untere Rhomboïdfläche krümmt. Bei den hier drüber liegenden etwas hervortretenden *l* Flächen erscheinen kleine (nicht gezeichnete) *p* Flächen.

Fig. 7 Taf. II. Ich lasse jetzt noch die Drillingsgruppe folgen, die Kayser besonders als solche beschrieben und gezeichnet hat, an welcher bei zwei Krystallen derselben, eine Verwachsung nach dem Gesetz stattfindet, daß die Zwillingsaxe die lange Diagonale von *P* sey <sup>1)</sup>. Es wäre nach ihm dieß bei dem oberen und mittleren Individuum der Fall. Die Gränze dieser beiden Individuen auf *M* wird durch eine einspringende Kante gebildet; sie liegt in der angenommenen Stellung der Gruppe auf der linken Seite

1) A. a. O. S. 301 und Fig. 8. Die Gruppe früher in der Sammlung des Med. Raths Bergemann, befindet sich jetzt in der Sammlung des Berliner mineralogischen Museums, und ich bemerke nur, daß der Fundort der Gruppe Miask im Ural, wie ihn Kayser angegeben, unmöglich richtig seyn kann, da dort dergleichen Krystalle gar nicht vorkommen, und Kayser bei Angabe des Fundorts durch den beiliegenden unzweifelhaft falschen Zettel irre geführt ist. Die Gruppe stammt sehr wahrscheinlich vom Gotthardt; ich habe sie in derselben Stellung wie Kayser gezeichnet.

und so hat das obere Individuum von diesen die verwendete, das untere die normale Stellung. Die Kante senkt sich nach hinten in steten Absätzen, doch kann man eine mittlere Richtung angeben, die mit der Kante  $P/M$ , wie Kayser angiebt, einen Winkel von ungefähr 19 Graden macht. Dieser Winkel ist für das angegebene Gesetz noch viel zu groß; er müßte nach der Berechnung (mit zu Grundelegung der Breithaupt'schen Winkel für den Periklin) nur  $13^{\circ} 11\frac{1}{2}'$  betragen; die Abweichung hiervon erklärt Kayser durch die Krümmung der Flächen; er findet aber einen Hauptgrund für die Annahme seines Gesetzes, darin, daß man den Spiegel der Flächen  $M$  nicht so gut erhielte, wenn man den Krystall um die Kante  $P/M$ , als wenn man ihn in einer von dieser etwas schrägen Richtung dreht. Wie mir scheint findet das eine ebenso gut wie das andere statt, die Flächen  $M$  sind so stark gestreift oder vielmehr gefurcht, und dabei gekrümmt, daß das Spiegeln der Flächen nichts entscheidet, und somit gar kein Grund vorhanden zu seyn scheint das Gesetz, wonach die Zwillingssaxe die längere Diagonale von  $P$  ist, anzunehmen. Die Abweichung der einspringenden Kante ist die gewöhnliche, wie sie fast bei allen diesen Zwillingen vorkommt.

Aus all dem Gesagten scheint also nothwendig hervorzugehen, daß bei diesen Albitkrystallen nur das eine Gesetz stattfindet, wonach die Zwillingssaxe die Normale auf der kürzern Diagonale von der  $P$  Fläche in  $P$  ist, und wonach die Kante der Flächen  $M$  an der Zwillingsgrenze, wenn der Zwilling regelmäfsig gebildet ist, den Kanten  $P/M$  der beiden Individuen des Zwillinges parallel ist, und daß wenn dieses nicht der Fall ist, die Abweichung von dem Parallelismus nur der Krümmung der Zusammensetzungsfläche und der Streifung und Krümmung der  $M$  Flächen zuzuschreiben ist.

Bei den beschriebenen Zwillingsskrystallen des Albits (Periklins) ist die  $P$  Fläche die Zusammensetzungsfläche, nicht die Zwillingsebene. Ich habe indessen unter den Albiten des St. Gotthardts Krystalle beobachtet, die mit ihrer

**Zwillingsebene**, einer auf  $P$  senkrechten und der kurzen Diagonale von  $P$  parallelen Fläche verbunden sind. Es entstehen dadurch sechsseitige Prismen, deren beide vorderen wie auch deren beide hinteren Seitenflächen untereinander gleich sind, und entweder von den Flächen  $T$  oder  $l$  gebildet werden, und bei denen rechts und links entweder die scharfe oder die stumpfe Kante  $P/M$  an der obern oder untern  $P$  Fläche liegt. Diese Zwillinge sind demnach zweierlei Art. Bleibt bei der Bildung dieser Zwillinge der rechte Krystall in seiner normalen Lage, und denkt man sich den linken um eine Axe, die rechtwinklig auf der Zwillingsebene liegt um  $180^\circ$  gedreht, so liegen die  $l$  Flächen an der vordern, und die  $T$  Flächen an der hintern Seite, die scharfe Kante  $P/M$  an der obern  $P$  Fläche, die stumpfe an der untern <sup>1)</sup>. Bleibt der linke Krystall in der normalen Lage und erscheint der rechte gedreht, so liegen die  $T$  Flächen an der vordern, und die  $l$  Flächen an der hintern Seite, die stumpfe Kante  $P/M$  an der obern  $P$  Fläche, die scharfe an der untern <sup>2)</sup>. Ich habe so mehrere oft 2 Zoll große durch Vorherrschen von  $P$  dünntafelartig gewordene Zwillingskrystalle vom Gotthardt beobachtet, indessen waren sie sämtlich nicht bloß mit der Zwillingsebene aneinander, sondern auch durcheinander gewachsen. Sie haben also das Ansehen von Fig. 6 und 7 Taf. I. Die Krystalle sind nun nicht bloß von einer auf  $P$  senkrechten, sondern auch von einer auf *dieser* Fläche senkrechten Fläche getheilt, an welcher letzteren sich äußerlich aus- und einspringende Kanten bilden, in denen auf der vordern und hintern Seite die Flächen  $T$  und  $l$  zusammenstoßen. Wenn die Zwillinge der ersten Art durcheinander gewachsen vorkommen, so bilden sich einspringende Kanten und die Flächen  $l$  beider Individuen liegen an der vordern Seite oben, wie bei Fig. 6; bei den Zwillingen der zweiten Art

1) S. den obern Theil von Fig. 6 Taf. I und den untern von Fig. 7 Taf. I.

2) S. den obern Theil von Fig. 7 Taf. I und den untern von Fig. 6 Taf. I.



entstehen an der angegebenen Zwillingsgränze ausspringende Kanten, und die Flächen  $T$  liegen an der vordern Seite oben (Fig. 7). Die rechten oder linken Seiten dieser durcheinander gewachsenen Zwillinge sehen aus wie die rechten oder linken Seiten der bloß aneinandergewachsenen Krystalle Fig. 4 und 5 Taf. I, und die Gränze zwischen dem obern und untern Individuen, die Zusammensetzungsfläche ist bei jenen eine ebenso krumme und unregelmäßige Fläche. Die Deutlichkeit der Spaltungsflächen  $T$  läßt im Bruch diese Zwillingskrystalle leicht erkennen, es ist aber bemerkenswerth, daß ich unter diesen Zwillingskrystallen des Berliner Museums nur solche beobachtet habe, bei denen wie bei Fig. 6 auf den Flächen  $M$  sich rechts und links einspringende Kanten finden, und die  $T$  Flächen auf der vordern Seite unten liegen.

Diese durcheinander gewachsenen Zwillinge kommen nun wieder zu Doppelzwillingen verbunden vor, wie es auch der Fall ist bei den parallel der  $M$  Fläche verbundenen, durcheinander gewachsenen Zwillingen, die in dem Dolomit von Savoyen vorkommen<sup>1)</sup>. Die Zwillingsebene dieser Doppelzwillinge ist die Fläche  $P$ , und die Zwillingsaxe darauf rechtwinklig. In dem Berliner Museum befinden sich 7 solcher Doppelzwillinge, einer derselben fast 2 Zoll groß; sie stammen sämtlich aus Pfunders in Tyrol, und kommen hier zum Theil mit glänzenden gelblich-grünen Titanit-(Spheen-) Krystallen und fein schuppigem Chlorit vor, von welchem letztern sie wie auch die Titanitkrystalle mehr oder weniger bedeckt sind. Ich habe in Fig. 8 Taf. I einen solchen Doppelzwillling dargestellt, doch die einzelnen Zwillinge, die sich zu dem Doppelzwilling verbinden nur mit aneinandergewachsenen Individuen gezeichnet, aber so wie die Krystalle sämtlich erscheinen, daß die einfachen Zwillinge an der Zwillingsebene mit den  $T$  Flächen an der vordern Seite zu einer ausspringenden Kante zusammenstoßen. Es sind also die Zwillinge Fig. 6.

1) Vergl. Pogg. Ann. von 1865, Bd. 125, S. 468.

Taf. I, die hier zu Doppelzwillingen verbunden sind, und dies ist bei allen beobachteten Krystallen der Fall. Der Doppelzwilling würde also im Profil das Ansehen von Fig. 9 Taf. II haben. An der Hinterseite, wo diese ausgebildet ist, erscheinen neben den Seitenflächen  $l$  noch die hintern schiefen Endflächen  $x$ , deren Flächen aber nicht wie die vorderen  $P$  Flächen in eine Ebene fallen, sondern eine schwach ausspringende Kante bilden.

Dafs ich nur die eine Art der Doppelzwillinge beobachtet habe, kann bei der geringen Zahl, die überhaupt nur beobachtet sind, zufällig seyn, kann aber auch hier wie bei den sich auf die  $M$  Fläche beziehenden Doppelzwillingen, wo ich unter einer viel gröfseren Zahl von Exemplaren doch nur immer die eine Art von Doppelzwillingen beobachtet habe <sup>1)</sup>, die Regel seyn.

Auch die oben S. 8 erwähnte von Kayser beschriebene Zwillinggruppe Fig. 6 Taf. II ist im Grunde von derselben Art, denn wenn auch an dem Zwilling nur ein einfacher Krystall nach dem Gesetze: Zwillingaxe rechtwinklig auf  $P$  sichtbar ist, so ist doch dieser nur wie ein Zwilling anzusehen, an dem der innere Krystall nicht zur Ausbildung gekommen ist; es ist nur der äufsere geblieben, dessen scharfe Kante  $P/M$  nach aussen liegt, wie bei dem äufsern Krystall des andern Zwillings. Es ist der einzige Krystall der Art, den ich gesehen; er ist an der entgegengesetzten Seite, mit der er aufgewachsen gewesen ist, nicht ausgebildet, man kann also nicht sehen, ob die Individuen durcheinandergewachsen sind.

Die Krystalle der beschriebenen Zwillinge und Doppelzwillinge haben sämtlich die  $P$  Fläche in gemeinschaftlicher Lage. Sie ist bei den Zwillingen die Zusammensetzungsfläche, bei den Doppelzwillingen die Zwillingfläche. In demselben Verhältnisse, wie diese Zwillinge zur  $P$  Fläche, stehen die übrigen im Anfange dieser Abhandlung erwähnten, sich auf die  $M$  Fläche beziehenden Zwillinge und Doppelzwillinge zur  $M$  Fläche. Die sämtlichen Krystalle haben

1) Vergl. a. a. O. S. 462 und 463.

auch hier eine Fläche, die  $M$  Fläche in gemeinschaftlicher Lage, nur ist diese Fläche bei den einfachen Zwillingen die Zwillingfläche und bei den Doppelzwillingen die Zusammensetzungsfläche. Vergleicht man bei den beiden Zwillinggruppen die gegenseitige Lage der Zwillingssachsen, so ist es übersichtlicher, wenn man, wie Kayser gethan hat, die Flächen  $P$  und  $M$  nach den Krystallaxen, die in ihnen liegen, die erstere Fläche mit  $ab$ , die letztere mit  $ac$  benennt<sup>1)</sup>; die 4 Krystalle, die in den beiden Gruppen vorkommen, seyen dann wie in den Fig. 8 und 9 Taf. II angegeben, mit den Zahlen 1, 2, 3, 4 bezeichnet.

Bei den Zwillingen, die sich auf die  $M$  Fläche beziehen (Fig. 8) haben zu Zwillingssachsen:

- 1) die Ind. 1 und 2, sowie 3 und 4: die Normale auf  $ac$ ,
- 2) „ „ 1 „ 4, „ 2 „ 3: „ „ „  $c$  in  $ac$ ,
- 3) „ „ 1 „ 3, „ 2 „ 4: die Axe  $c$ .

Bei den Zwillingen, die sich auf die  $P$  Fläche beziehen, (Fig. 9) haben die Zwillingssachsen:

- 4) die Ind. 1 und 2, sowie 3 und 4: die Normale auf  $a$  in  $ab$ ,
- 5) „ „ 1 „ 4, „ 2 „ 3: „ „ „  $ab$
- 6) „ „ 1 „ 3, „ 2 „ 4: die Axe  $a$ .

Die Individuen beider Gruppen haben in gemeinschaftlicher Richtung eine Ebene:

die ersteren  $ac$ , die letzteren  $ab$ ;

dieser parallel zwei Zwillingssachsen:  $c$  und die Normale auf  $c$  in  $ac$  oder  $a$  und die Normale auf  $a$  in  $ab$ ;

und eine Zwillingssaxe senkrecht darauf, die Normale auf  $ac$  oder  $ab$ .

Die gemeinschaftliche Ebene ist also stets eine Axenebene, und von den Zwillingssachsen ist eine eine Krystallaxe, während die beiden andern senkrecht darauf stehen, aber die Axen des Systems in irrationalen Verhältnissen schneiden.

Kayser führt schon dieselben Gesetze beim Albit an; denn wenn nach ihm auch in der Zwillinggruppe Fig. 6

- 1)  $c$ , die verticale Axe parallel den Seitenflächen  $T$ ,  $I$ ;  $a$  die kurze und  $b$  die lange Diagonale der Fläche  $P$ .

Taf. II, deren Individuen mit den Zahlen 1, 3, 4 (in Folge des S. 12 darüber gesagten) bezeichnet werden mögen, die Individuen 3 und 4 zur Zwillingssaxe die Axe  $b$  haben, die Gesetze, die bei der Gruppe Fig. 6 hiernach kommen, also die folgenden sind:

Ind. 3 und 4, Zwillingssaxe: die Axe  $b$

„ 1 „ 4, „ Normale auf  $ab$

„ 1 „ 3, „ „ „  $b$  in  $ab$ ,

so hält er es doch für wahrscheinlich, daß ebenso gut wie das Individuum 1 sich mit einem Zwillinge, dessen Zwillingssaxe die Axe  $b$  ist, verbunden hat, es sich auch mit einem Zwillinge, dessen Zwillingssaxe die Normale auf  $a$  in  $ab$  ist, verbinden kann, und dann finden hier die drei Gesetze, die unter 4, 5, 6 angeführt sind, statt. Kayser glaubt nun aber auch berechtigt zu seyn, ähnliche Zwillingssgruppen, wie sie in Bezug auf die Axenebenen  $ac$  und  $ab$  vorkommen, auch für die Axenebene  $bc$  annehmen zu können, also Zwillinge nach folgenden Gesetzen:

Zwillingssaxe: Axe  $b$  (7 bei Kayser)

„ Normale auf  $bc$  (8 „ „ )

„ „ „  $b$  in  $bc$  (9 „ „ )

und glaubt zu dieser Annahme um so mehr berechtigt zu seyn, als von diesen drei Gesetzen das eine, welches zur Zwillingssaxe die Axe  $b$  hat, nach seiner Meinung schon vorgekommen ist. Da er nun weiter auch glaubt, das Gesetz: Zwillingssaxe, Normale auf  $b$  in  $ab$  erkannt zu haben, so hält er sich weiter für berechtigt noch folgende drei Gesetze als möglich beim Albit annehmen zu können:

Zwillingssaxe : Normale auf  $b$  in  $ab$  (10 bei Kayser)

„ : „ „  $a$  in  $ac$  (11 „ „ )

„ : „ „  $c$  in  $bc$  (12 „ „ )

Da meinen Beobachtungen nach das Gesetz, wonach die Zwillingssaxe die Axe  $b$  ist, gar nicht vorkommt, und außerdem eine Krystallfläche, die der Axenebene  $bc$  parallel wäre, sowie eine Spaltbarkeit parallel dieser Ebene, zu welcher dann die Zwillingsskrystalle sich ebenso verhielten, wie die nach den drei ersten Gesetzen gebildeten

Zwillinge zu der Axenebene  $ac$  oder die nach den drei folgenden Gesetzen zu der Axenebene  $ab$ , beim Albit gar nicht beobachtet ist, so fällt auch der Grund für die Wahrscheinlichkeit der letzten sechs Gesetze weg, und es bleiben nur die ersten angeführten sechs Gesetze, die aber jetzt sämmtlich durch die Beobachtung bestätigt worden sind.

---

## II. *Experimentaler Beweis, dass der galvanische Strom unabhängig von der entwickelten Wärme feste Körper ausdehnt; von Er. Edlund.*

(Vorgetragen in der Königl. Schwedischen Akademie der Wissenschaften den 10. Januar 1866.)

---

1. Vor etwa einem Jahre wollte ich bei einer physikalischen Untersuchung die Temperaturerhöhung bestimmen, die in einem Metalldraht durch einen galvanischen Strom hervorgebracht wird, und als Maass dieser Temperaturerhöhung diente die Verlängerung des Drahts. Obgleich dieser Versuch keineswegs als beweisend betrachtet werden konnte, gab mir derselbe doch Veranlassung zu der Vermuthung, dass der Strom selbst eine Verlängerung des Drahts verursachte, unabhängig von der Verlängerung die durch die Temperaturerhöhung entstanden war. Ich beschloß daher diesen Gegenstand näher zu untersuchen. Es sind die Ergebnisse dieser Untersuchung, die ich nebst einigen allgemeinen Schlussfolgerungen, wozu jene Veranlassung gaben, im Folgenden mittheilen werde.

Wie man leicht einsehen wird, liegt bei einer solchen Untersuchung die eigentliche Schwierigkeit darin, die Ausdehnung des Drahts, die direct von der Wärme verursacht wird, genau bestimmen zu können. Man muß nämlich mit Genauigkeit die Temperatur des Drahts kennen,

während der Strom denselben durchläuft. Zu diesem Zwecke kann man kein gewöhnliches Thermometer benutzen, weil ein solches sich nicht der Art am Drahte anbringen läßt, daß man damit die Temperatur des letzteren zuverlässig ermitteln kann. Man kann auch nicht eine thermoelektrische Säule anwenden, welche, wenn es sich um geringe Temperaturveränderungen handelt, die durch schnelle Veränderungen des Drahtvolumens verursacht werden, dem Zwecke entspricht. Eine solche Säule bewirkt eine Ausbreitung des Stroms an derjenigen Stelle, wo sich dieselbe befindet, weshalb an dieser Stelle eine niedrigere Temperatur, als in den übrigen Theilen des Drahts, erfolgt. Weil nun außerdem der Strom Zeit bedarf, um eine Verlängerung des Drahts zu bewirken, so gewinnt die Wärme ebenfalls Zeit, durch die Säulenstangen zu entweichen, und mithin wird auch aus diesem Grunde die Temperatur an der betreffenden Stelle niedriger. Daß die Verlängerung des Drahts nicht als Maass der Temperatur dienen kann, wenn es sich um die Bestimmung handelt, in welchem Grade Verlängerung und Temperaturerhöhung einander entsprechen, ist selbstverständlich. Aus Gründen, die weiterhin erörtert werden sollen, kann man ebenfalls nicht zu dem Zwecke, um den es sich hier handelt, die Temperatur dadurch constant erhalten, daß man den Draht in eine die Elektrizität nicht leitende Flüssigkeit, welche die vom Strom entwickelte Wärme schnell ableitet, eintaucht. Um die Wärme zu messen, muß man sich daher nach einer andern Eigenschaft derselben umsehen, und eine solche erbietet sich sogleich in ihrem Vermögen, den elektrischen Leitungswiderstand zu verändern. Diese Veränderung ist so bedeutend, daß sie ein genaues Maass für den Temperaturüberschuß abgibt. Bei den von mir benutzten Eisendrahten können die Fehler bei den directen Messungen in den meisten Fällen 0,2 Grade nicht übersteigen, und beim Messingdraht, bei dem die Unsicherheit in dieser Beziehung am größten war, konnten die Fehler keine 0,6 Grade erreichen.

2. Die angewandte Untersuchungsmethode war folgende: Der zu untersuchende Metalldraht ward horizontal ausgespannt und dessen Leitungswiderstand ermittelt. Sodann wird der Draht von einem galvanischen Strome erwärmt. Sobald die Verlängerung constant geworden, ward sie genau gemessen, der erwärmende Strom sodann unterbrochen, und 0,36 Secunden später der Leitungswiderstand wiederum bestimmt. Durch besonders angestellte Versuche ergab sich, um wie viel die Verlängerung des Drahtes sich während der angegebenen kurzen Zeitdauer verminderte. Subtrahirte man diese Verminderung von der gemessenen Verlängerung, so erhielt man als Rest diejenige Verlängerung, welche der Draht in jenem Augenblicke, wo der Widerstand gemessen wurde, besaß. Diese Versuche wurden bei verschiedenen Spannungen des Drahts und bei verschiedener Stärke des Stromes wiederholt. Nachdem dieses bewerkstelligt worden, ward der Leitungswiderstand des Drahts abermals bei der Lufttemperatur im Zimmer ermittelt, und das Mittel zwischen dieser und der ersten Bestimmung genommen. Wenn man nun die Ausdehnung des Drahtes durch die Wärme und die Veränderung seines Leitungswiderstandes für einen gegebenen Temperaturzuschuß kenne, so besäße man Alles, was erforderlich wäre, um zu berechnen, in wiefern die Verlängerung des Drahtes von der Temperaturerhöhung allein verursacht wurde, oder nicht. Aber sowohl die Ausdehnung durch Wärme, als besonders die Veränderung des Leitungswiderstandes sind selbst bei Drähten derselben Art etwas verschieden, und selbige müssen daher bei jedem Draht besonders bestimmt werden. Ohne daß der ausgespannte Draht im mindesten verrückt wurde, ward er mit Wasser von verschiedener Temperatur umgeben, und dessen Wärmeausdehnung mit eben demselben Apparat bestimmt, womit die Ausdehnung durch den galvanischen Strom vorher gemessen wurde. Wenn demnach wider alle Vermuthung die Untersuchungsmethode mit irgend merkbaren constanten Fehlern behaftet gewesen wäre, so hätten selbige in einem

und demselben Grade auf beide Messungen einwirken und somit das Endresultat unabhängig davon machen müssen. Nachdem die Wärmeausdehnung bestimmt worden, ward der Draht aus dem Apparat herausgenommen und dessen Veränderungen im Leitungswiderstande durch ein weiterhin näher erörtertes Verfahren bestimmt. Der Grund, weshalb die Versuche bei zwei verschiedenen Streckungen des Drahts angestellt wurden, ist folgender. Nach Wertheim's Untersuchung bewirkt der galvanische Strom eine temporäre Verminderung der Elasticität der Metalle, und eben dieselbe Wirkung verursacht auch die Wärme. Wenn der galvanische Strom durch den gespannten Metalldraht geht, ist also die Elasticität desselben geringer, als wenn der Draht eine niedrigere Temperatur hat und von keinem Strom durchzogen wird. In Folge dessen muß der Draht sich beim Durchgang des Stroms mehr ausstrecken, als es der Fall seyn würde, wenn keine Verminderung der Elasticität stattfände. Es ist aber klar, daß diese Vermehrung der Streckung in demselben Verhältniß geringer werden muß, als der Draht weniger belastet wird, und es ist möglich die Belastung so unbedeutend zu nehmen, daß eine merkbare Vermehrung der Streckung aus diesen Gründen nicht entsteht. Macht man somit Versuche bei zwei verschiedenen Belastungen, und findet man dabei, daß diese dieselbe Verlängerung ergeben, so ist dies ein Beweis, daß die erwähnte Verminderung der Elasticität keinen merklichen Einfluß auf die Zuverlässigkeit der Versuche ausübt. Dies war stets der Fall bei den folgenden Versuchen.

3. Fig. 1 Taf. I stellt die Art und Weise dar, worauf diese Beobachtungsmethode praktisch ausgeführt wurde.  $f$  ist der Draht, der untersucht werden soll und der sich von  $F$  bis  $A$  erstreckt;  $n$  und  $n'$  sind zwei Neusilberdrähte, und  $r$  ist ein Rheostat.  $l$  und  $l'$  sind zwei Leitungsdrähte, die das Galvanometer  $b$  mit den Punkten  $N$  und  $g$  in Verbindung setzen.  $x$  stellt einen Commutator dar, der in seiner einen Stellung  $a$  mit  $a'$  verbindet und den Punkt  $g$



frei läßt, und in seiner andern Stellung  $a'$  mit  $g$  verknüpft und den Punkt  $a$  ausläßt.  $h$  und  $k'$  sind die Leitungsdrähte, durch welche der Wärme producirende Strom von der galvanischen Säule anlangt.  $e$  ist eine kleine Säule von 1 oder 2 Daniell'schen Elementen, die den Strom, mit welchem der Widerstand in  $f$  gemessen wird, abgiebt. Diese Säule ist daher mittelst Leitungsdrähte mit den Punkten  $D$  und  $F$  in Verbindung gesetzt. Der Leiter  $l'$  zum Galvanometer ist bei  $p$  unterbrochen, und es befindet sich daselbst ein Pendel, welches, während der Punkt  $a$  durch den erwähnten Commutator mit  $a'$  verbunden, und der Punkt  $g$  frei ist, seitwärts von seiner Gleichgewichtslage angehakt ist. In demselben Augenblick, wo der Commutator umgeworfen wird, so daß  $a'$  mit  $g$  verbunden und der Punkt  $a$  isolirt gelassen, wird das Pendel gerade durch die Umwerfung des Commutators frei gemacht, und die beiden getrennten Theile der Leitung  $l'$  werden dadurch mit einander verbunden, daß das Pendel während seiner Bewegung mit einem Metallstift, der mit dem einen Theil von  $l'$  in Verbindung steht, einen Quecksilbertropfen, welcher den Endpunkt des andern Theiles bildet, berührt. Dieser Contact war in 0,36 Secunden vollendet, nachdem der Commutator umgeworfen worden. Diese Zeit ist natürlich leicht zu berechnen, wenn man die Oscillationszeit des Pendels kennt. Der eine Leitungsdraht von der Säule  $e$  ist gleichfalls zwischen  $k$  und  $k'$  unterbrochen, wo sich ein Strombrecher befindet. In dem Augenblick, wo der Commutator umgeworfen wird, wird auch  $k$  mit  $k'$  durch den Strombrecher vereinigt. Diese Anordnung wurde getroffen, damit der Strom der Säule nicht unnöthigerweise die Neusilberdrähte  $n$  und  $n'$  durchgehen und durch Erwärmung eine Veränderung in ihrem Leitungswiderstande bewirken sollte, wozu derselbe Strom im Allgemeinen doch viel zu schwach war. Es ist außerdem bekannt, daß die Wärme einen höchst geringen Einfluß auf den Leitungswiderstand des Neusilbers ausübt, was, im Verein mit der

Größe des Widerstandes, Neusilber zu einem dienlichen Material für Rheostaten macht.

Aus dem bisher Dargestellten ist leicht zu sehen, wie die Beobachtungen bewerkstelligt wurden. Als mittelst des Commutators  $a$  mit  $a'$  verbunden und der Punkt  $g$  frei war, ging der erwärmende Strom durch  $f$ , ohne in einen der übrigen Leiter, die in Verbindung mit  $F$  stehen, übergehen zu können. Als der Commutator umgeworfen wurde, so daß  $a'$  mit  $g$  verbunden und  $a$  frei gelassen ward, hörte der erwärmende Strom auf, und man erhielt aus  $n$ ,  $n'$ ,  $r$  und  $f$  zusammen mit den durch das Galvanometer  $b$  verbundenen Leitern  $l$  und  $l'$  eine vollständige Wheatstone'sche Brücke, in die ein Strom bei  $D$  und  $F$  eintrat. Wenn die Widerstände in  $n$ ,  $n'$ ,  $r$  und  $f$  durch dieselben Buchstaben repräsentirt werden, so kann bekanntlich bewiesen werden, daß kein Strom das Galvanometer passirt, sobald  $n'r = nf$  ist. Durch successive Versuche ward die Größe des Widerstandes im Rheostat  $r$  so abgepaßt, daß kein Strom das Galvanometer passirte, und man erhielt demnach ein sicheres Maass des Widerstandes im Drahte  $f$ . Durch besondere Versuche ward ermittelt, daß der Widerstand in den Verbindungsdrähten  $Aa'$  und im Commutator sowohl als in  $Eg$  im Vergleich mit dem Widerstande in  $f$  und  $r$  so geringe war, daß man keine Rücksicht darauf zu nehmen brauchte.

Der Apparat, den man benutzte, um die Verlängerung des Drahtes zu messen, wird in der Fig. 2 Taf. I dargestellt.  $AB$  ist ein starker eichener Balken, der bei den Versuchen in horizontaler Lage zwischen zwei festen Pfeilern im Arbeitslocal festgeschraubt war. Am einen Ende dieses eichenen Balkens ist ein eisernes Band von der mit  $cc$  dargestellten Form sicher festgeschraubt. Von dem obern horizontalen Theil dieses Eisenbandes geht ein Eisenpfeiler vertical hinab, an dessen unterm Ende bei  $F$  das eine Ende des Drahtes  $f$  festgeschraubt wurde. An derselben Stelle waren auch der in der Fig. 1 angedeutete Leiter  $h'$  für den erwärmenden Strom, so wie auch der

Neusilberdraht  $n'$  nebst dem Leitungsdraht von der Säule  $e$  befestigt. Der Punkt  $F$  ist also derselbe, der in Fig. 1 Taf. I mit diesem Buchstaben bezeichnet ist. Nahe am andern Ende des eichenen Balkens sind zwei eiserne Pfeiler  $gg$  angeschraubt. An den obern Enden derselben sind Axenlager für die horizontal liegende Axe  $h$  befestigt. Um die Reibung zu vermindern, ist die Axe  $h$  bis auf die Hälfte ihres Durchmessers an derjenigen Stelle abgedreht, wo sie von den erwähnten Axenlagern umfaßt wird. Von der Mitte der Axe  $h$  geht ein eiserner Pfeiler abwärts, der an seinem Ende mit einem horizontal auslaufenden runden Stift versehen ist. Der Draht  $f$  ward dergestalt befestigt, daß sein Ende in einer kleinen Eisenklemme mit einem für den erwähnten runden Stift gebohrten Loche festgeschraubt wurde. Von der Axe  $h$  laufen zwei Messingstangen ( $m, m$ ) aus, an denen die Gewichte ( $n, n$ ), mit denen der Draht gespannt wird, hängen. Am einen Ende der Axe, außerhalb des Axenlagers, ist ein Spiegel  $p$ , in welchem die Verlängerung des Drahts mittelst Fernrohr und Scala abgelesen wird, befestigt. Der Abstand zwischen der Scala, die in Millimeter getheilt war, und dem Spiegel betrug 2,560 Meter. Am andern Ende der Axe ist ein gebogenes Stück Messing ( $o$ ) festgeschraubt. Unter dem äußeren Ende desselben stand ein kleiner Napf mit Quecksilber, von welchem ein starker Kupferdraht den galvanischen Strom nach dem obengenannten Commutator leitete. Daß der Widerstand gegen die Elektricität vom Drahtende  $f$  bis ans Ende des Commutators so unbedeutend war, daß dasselbe, im Vergleich mit dem Widerstande in den zu untersuchenden Drähten, nicht in Betracht genommen zu werden verdiente, ward, wie schon erwähnt, durch besondere Versuche dargethan. Die Drähte  $f$  waren 1184 Millimeter lang. Die Länge der Eisenklemme von der Mitte des runden Loches bis zu dem Punkte, wo der Draht frei ward, betrug 19 Millimeter; der Abstand zwischen der Mitte des Eisenstiftes, an dem die Eisenklemme saß, und der Mitte der Axe  $h$  betrug 30,58 Millimeter, und die Breite

des eisernen Pfeilers *F*, in dem das andere Ende des Drahts festgeschraubt war, machte 14 Millimeter aus. Während der Versuche stand auf den Böcken *qq* ein hölzerner Kasten von parallelepipedischer Form. Dieser ist in der Figur weggelassen, um einen Theil derselben nicht zu verdecken. Weder die genannten Böcke, noch der Kasten berührten irgend einen Theil des eichenen Balkens oder dessen Zubehör, weshalb die Lage derselben durch sie nicht verrückt werden konnte. Bei den Versuchen mit dem galvanischen Strom war der Kasten leer und mit Pappe bedeckt. Drei in dieselben hineingesetzte Thermometer gaben nun die Lufttemperatur in der Umgegend des Drahts an. Bei den Versuchen, die angestellt wurden, um die Ausdehnung der Drähte durch Wärme zu bestimmen, ward der Kasten mit Wasser so angefüllt, daß dieses den ausgespannten Draht etwas überragte, und dieselben Thermometer gaben nunmehr die Temperatur des Wassers und des Drahtes an. Der Eichenbalken war mit Baumwolle und Pappe umgeben, um während der Dauer einer Reihenfolge von Versuchen gegen die Veränderungen der Temperatur geschützt zu seyn.

Um die Abhängigkeit des Leitungswiderstandes von der Temperatur zu bestimmen, ward ein Apparat, der in Fig. 3 Taf. I dargestellt ist, angewandt. In einer runden Holzscheibe *aa* sind vier Glassäulen angebracht, die zusammen ein Quadrat bilden. Von der Holzscheibe aus gehen, senkrecht gegen die Scheibe, zwei starke Messingdrähte hinunter, die an ihren untern Enden mit kleinen Klemmschrauben versehen sind. Auf der obern Seite der Holzscheibe sind diese Drähte *bb* längs der Scheibenfläche gebogen. Das eine Ende des Drahts wird in der einen dieser Klemmschrauben festgeschraubt; sodann wird derselbe in mehreren Windungen um die Glassäulen gewickelt (welche, damit der Draht nicht abgleite, mit einer dünnen Kautschukschichte überzogen waren), worauf das andere Ende des Drahtes in der zweiten Klemmschraube festgeschraubt wird. Zwei empfindliche Thermometer *cc* sind durch die Holz-

scheibe herabgelassen, so daß ihre ovalen Behälter sich nahe an den Drahtwindungen auf den beiden entgegengesetzten Seiten des Quadrats befinden. Ueber die Glasäulen mit dem aufgewickelten Draht ward ein Glasbecher gesetzt, dessen oberer Rand sich der untern Seite der Holzscheibe dicht anschloß; worauf das Ganze in ein, um die runde Holzscheibe herumgedrehtes, Wasserbad gesenkt wurde, dessen Temperatur man verändern und mittelst einer unter dasselbe gestellten Spirituslampe constant halten konnte. Die Messingdrähte *bb* wurden alsdann mit dem Rheostat und zwei Neusilberdrähten zu einer Wheatstone'schen Brücke vereinigt und die Beobachtungen mit Hülfe des vorgenannten Pendels bewerkstelligt. Es war nothwendig den Strom nur einen Augenblick durch die Drähte zum Galvanometer gehen zu lassen, weil andernfalls leicht ein Fehler, zufolge der stattfindenden ziemlich starken thermoelektrischen Ströme, hätte entstehen können. War die Leitung zum Galvanometer nur einen Augenblick geschlossen, so vermochten diese Ströme keine merkbare Einwirkung auf das Galvanometer auszuüben. Ein Thermometer ward zwischen den beiden Thermometerröhren (*cc*) oberhalb der Holzscheibe aufgehängt, um die Temperatur der Röhren anzugeben. Daß der Leitungswiderstand in den beiden Messingdrähten im Vergleich mit dem Widerstande in den zu untersuchenden Drähten von keiner Bedeutung war, ward durch Versuche erwiesen.

Der benutzte Rheostat bestand aus zwei, parallel mit einander über einem horizontal liegenden Brett ausgespannten Neusilberdrähten; das Brett war in schwedische Zolle eingetheilt. Diese Drähte standen mit einander in leitender Verbindung mittelst einer Brücke, die vom einen Ende der Drähte zum andern geschoben werden konnte. Damit diese Brücke einen guten Contact bewirken möge, war sie so eingerichtet, daß sie sowohl auf der obern als untern Seite die Drähte berührte und von einem kleinen Gewichte gegen denselben geprefst wurde. An der Brücke war ein in Linien eingetheiltes Messinglineal, durch welches man

die Unterabtheilungen des Zolles erhielt, befestigt. Der Strom trat durch den Befestigungspunkt des einen Drahtes ein, durchging sodann diesen Draht bis zur Brücke und kehrte darauf durch den andern Draht zu dessen in der Nähe des vorigen gelegenem Befestigungspunkte zurück. Diese Zolle sind es, die im Folgenden Rheostateinheiten genannt werden. Eine besondere Untersuchung zeigte, daß die auf einander folgenden Zolle der Rheostatdrähte innerhalb der Gränzen der Beobachtungsfehler einen gleich großen Widerstand hatten.

Um zu bestimmen, mit wie vielen Scalatheilen der Draht sich in 0,36 Secunden zusammenzog, wenn der erwärmende Strom schnell unterbrochen wurde, wurde mit Hülfe einer Terz-Uhr diejenige Zeit, welche der Draht bedurfte, um seine Länge mit einer gewissen Anzahl Scalatheilen zu verkürzen, beobachtet. Zu diesem Zwecke ward ein kleines, mit einer Scala versehenes Fernrohr in der Entfernung eines halben Meters vom Spiegel aufgestellt. Das Spindelhaar des Rohres ging alsdann so langsam über die Scalatheile, daß diese abgelesen und die Zeit bestimmt werden konnte. Diese Beobachtungen waren jedoch nicht immer vollkommen genau; wo jedoch einige Ungewißheit anzunehmen war, ist die Abkühlung eher etwas zu groß, als zu klein genommen worden, so daß ein Fehler, der die Resultate der Untersuchung unsicher macht, nicht daraus entstanden ist.

Da nach Matthiessen's Untersuchung der Widerstand der Metalldrähte sich bei successiven Erwärmungen ein wenig verändert, so wurden die Metalldrähte, die angewandt werden sollten, vor Anstellung der Versuche der Art präparirt, daß sie während 10 bis 15 Stunden in einem Luftbade, dessen Temperatur 100 Grade war, gehalten wurden.

4. Wir gehen nun zu den eigentlichen Beobachtungen über. Die im Folgenden vorkommenden Benennungen: Stärkere Spannung und schwächere Spannung bezeichnen, jene, daß der Draht durch ein Gewicht von 2 schwedischen Pfunden an einem Hebelarm von der Länge von

53 Millimetern aufgehängt, und diese, daß er mit 2 Pfunden an einem Hebelarm von 37 Millimeter Länge aufgehängt, gespannt wurde. Jenes entspricht einer directen Zugkraft längs dem Drahte von 3,466 Pfund, und letzteres einer Zugkraft von 2,420 Pfund.

#### Platindraht.

Der Durchmesser des Drahts betrug 0,512 Millimeter. Der Widerstand des Drahts, wenn kein Strom denselben durchging, war als Mittel mehrerer Versuche vor, während und nach den Beobachtungen, bei einer Temperatur von  $+17^{\circ},1$  gleich mit 15,62 Rheostateinheiten.

#### Versuch 1a.

##### Schwächere Spannung.

Als der Strom den Draht durchging und die Verlängerung constant geworden war, betrug diese Verlängerung ( $U$ ) 43,5 Scalatheile über die Länge hinaus, die der Draht bei einer Temperatur ( $T$ ) in dem Kasten von  $+17^{\circ},7$  hatte, wenn kein Strom durch den Draht ging <sup>1)</sup>. Binnen 0,36 Sekunden ward die Verlängerung des Drahts um 1,2 Scalatheile vermindert, welche Verminderung im Folgenden  $u$  genannt wird. Die Verlängerung des Drahtes in dem Augenblicke, wo der Widerstand gemessen ward, war somit  $U - u = 42,3$  Scalatheile. Dieser Widerstand ( $W$ ) betrug 16,70 Rheostateinheiten.

#### Versuch 1b.

##### Stärkere Spannung.

$U = 49,9$  Scalath.;  $u = 1,3$  Scalath.;  $U - u = 48,6$  Scalath.;  
 $W = 16,85$  Rheostateinh.;  $T = 17^{\circ},7$ .

#### Versuch 2a.

##### Schwächere Spannung.

$U = 57,8$  Scalath.;  $u = 1,5$  Scalath.;  $U - u = 56,3$  Scalath.;  
 $W = 17,02$  Rheostateinh.;  $T = 17^{\circ},9$ .

1) Ein Gehülfe las im Fernrohr die Verlängerung in dem Augenblicke ab, wo ich den erwärmenden Strom unterbrach und den Widerstand bestimmte.

**Versuch 2b.**

Stärkere Spannung.

$$U = 59,5 \text{ Scalath.}; u = 1,5 \text{ Scalath.}; U - u = 58,0 \text{ Scalath.};$$

$$W = 17,02 \text{ Rheostateinh.}; T = 17^{\circ},9.$$

**Versuch 3a.**

Schwächere Spannung.

$$U = 101,0 \text{ Scalath.}; u = 2,2 \text{ Scalath.}; U - u = 98,8 \text{ Scalath.};$$

$$W = 18,02 \text{ Rheostateinh.}; T = 18^{\circ},2.$$

**Versuch 3b.**

Stärkere Spannung.

$$U = 99,0 \text{ Scalath.}; u = 2,2 \text{ Scalath.}; U - u = 96,8 \text{ Scalath.};$$

$$W = 18,00 \text{ Rheostateinh.}; T = 18^{\circ},0.$$

**Versuch 4a.**

Schwächere Spannung.

$$U = 140,0 \text{ Scalath.}; u = 2,4 \text{ Scalath.}; U - u = 137,6 \text{ Scalath.};$$

$$W = 19,00 \text{ Rheostateinh.}; T = + 20^{\circ},0.$$

**Versuch 4b.**

Stärkere Spannung.

$$U = 139,0 \text{ Scalath.}; u = 2,4 \text{ Scalath.}; U - u = 136,6 \text{ Scalath.};$$

$$W = 18,95 \text{ Rheostateinh.}; T = + 19^{\circ},0.$$

5. Nachdem diese Versuche beendet worden, ward der Kasten, für die Untersuchung über die Ausdehnung des Drahtes durch Wärme, mit Wasser gefüllt. Drei kalibrierte Thermometer, deren Kugeln so nahe als möglich an den Draht gestellt wurden, gaben die Temperatur desselben an verschiedenen Stellen an. Das Wasser wurde fleißig umgerührt, so daß die Thermometer selten mehr als 0,1 Grad von einander verschieden waren. Zuerst wurden die Thermometer abgelesen, sodann die Scala im Fernrohr, darauf geschah wieder eine Thermometer-Ablesung, so daß jeder Bestimmung der Verlängerung des Drahts sechs Thermometer-Ablesungen entsprachen. In folgender Tabelle wird der Kürze halber nur das Mittel der Scala-ablesungen und der Thermometer-Indicationen angeführt, nachdem letztere in der Hinsicht corrigirt worden, daß die Thermometerröhren nicht dieselbe Temperatur hatten, als die Kugeln.



## Schwächere Spannung:

Temperaturgrad	Ableitung der Scala im Fernrohr.
12°,75	664,55
18,75	676,55
3,96	650,23
33,83	701,37

Wenn diese Beobachtungen nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet werden, erhält man die Ausdehnung ( $k$ ) des Drahts für einen Grad Cels.  $= 1,7389$  Scalatheile.

Hieraus erhält man zwischen den mit diesem Coëfficienten berechneten und den im Fernrohr beobachteten Ableitungen folgende Unterschiede:

Berechnet	Beobachtet	Unterschied
665,22	664,55	- 0,67
675,65	676,55	+ 0,90
649,94	650,23	+ 0,29
701,88	701,37	- 0,51.

Eine andere Beobachtungsreihe wurde angestellt, während der Draht mit der gröfseren Belastung gespannt war:

Temperaturgrad	Ableitung der Scala im Fernrohr.
3°,88	697,93
33,57	748,83
22,72	727,35
12,15	709,00

Aus dieser Reihe erhält man  $k = 1,7242$  Scalatheile.

Die Unterschiede zwischen den berechneten und den beobachteten Ableitungen der Scala werden folgender-

Berechnet	Beobachtet	Unterschied
696,30	697,98	+ 1,68
747,49	748,83	+ 1,34
728,78	727,35	- 1,43
710,56	709,00	- 1,56.

Da der Unterschied zwischen den beiden erhaltenen Ausdehnungscoëfficienten nicht gröfser ist, als dafs man annehmen darf, er sey durch Beobachtungsfehler entstanden, so mufs die Ausdehnung durch Wärme für beide Bela-

stungen als gleich angesehen werden. Wird das Mittel bei der Bestimmungen genommen, so findet man demnach, daß der Ausdehnungscoefficient des benutzten Platindrahts für 1 Grad Cels. = 1,7315 Scalatheilen ist <sup>1)</sup>).

6. Hierauf wurde der Platindraht aus dem Kasten genommen und auf die vorhin beschriebene Weise über die 4 Glassäulen gewickelt. Die Temperatur der beiden Thermometer, corrigirt in Bezug auf die niedrigere Temperatur, welche die Thermometerröhren in Vergleich mit den Kugeln besaßen, wird hier unten angegeben. Ein drittes, zwischen den beiden Röhren aufgehängtes Thermometer gab die Temperatur dieser an.

Die Temperatur 98°,8

98,2

Mittel 98°,5; der Widerstand 30,93 Rheostateinheiten.

78°,5

78,7

Mittel 78°,6; der Widerstand 29,53.

58°,7

58,3

Mittel 58°,5; der Widerstand 28,12.

41°,1

41,3

Mittel 41°,2; der Widerstand 26,89.

Vor Beginn der Versuchsreihe war der Widerstand bei  $+18°,4 = 25,12$ , und nach Schluß derselben bei  $+16°,9$  war derselbe 25,04. Also betrug im Mittel bei  $+17°,65$  der Widerstand 25,08 Rheostateinheiten.

Wenn das Leitungsvermögen des Platins bei 0° durch 100 repräsentirt wird, so erhält man aus diesen Beobachtun-

1) Wenn man mit Hülfe der oben mitgetheilten Angaben über die Länge des Drahts, den Abstand der Scala etc., den wirklichen Ausdehnungscoefficienten für Platin berechnet, so erhält man diesen  $(\alpha) = 0,000008485$ . Dieses stimmt ziemlich genau mit Borda's Bestimmung überein, der zufolge  $\alpha = 0,000008565$ .

gen folgende Beziehung zwischen dem Leistungsvermögen ( $\lambda$ ) und der entsprechenden Temperatur ( $t$ ):

$$\lambda = 100 - 0,2884 t + 0,0005936 t^2.$$

Diese Formel giebt die Beobachtungen mit folgenden Unterschieden wieder:

Berechnet	Beobachtet	Unterschied
30,92	30,93	+ 0,01
29,53	29,53	$\pm$ 0,00
28,08	28,12	+ 0,04
26,84	26,89	+ 0,05
25,15	25,08	- 0,07.

7. Mit Hülfe dieser Formel kann man leicht berechnen, welche Temperatur der Platindraht besaß, als bei den in No. 4 angeführten Versuchen der Widerstand gemessen ward. Vergleicht man den so berechneten Temperaturüberschuß mit demjenigen, den man aus den gemessenen Verlängerungen des Drahts erhält, so bekommt man folgende Resultate:

Versuch 1 a. Die Temperatur des Drahtes ( $T_1$ ), berechnet nach dem Leitungswiderstande  $= 41^\circ,38$ ; der Temperaturüberschuß also  $(T_1 - T) = 41^\circ,38 - 17^\circ,7 = 23^\circ,68$ .

Der Temperaturüberschuß ( $T_0$ ), berechnet aus der Verlängerung des Drahts  $= \frac{42,3}{1,7315} = 24^\circ,43$ .

Also wird  $T_0 - (T_1 - T) = 0^\circ,75$ .

Versuch 1 b.  $T_1 = 44^\circ,72$ ;  $T_1 - T = 27^\circ,02$   
 $T_0 = 28,07$   
 $T_0 - (T_1 - T) = 1^\circ,05$ .

Versuch 2 a.  $T_1 = 48^\circ,51$ ;  $T_1 - T = 30^\circ,61$   
 $T_0 = 32,52$   
 $T_0 - (T_1 - T) = 1^\circ,91$ .

Versuch 2 b.  $T_1 = 49^\circ,17$ ;  $T_1 - T = 31^\circ,27$   
 $T_0 = 33,50$   
 $T_0 - (T_1 - T) = 2^\circ,23$ .

Versuch 3a.  $T_1 = 70^{\circ},80$ ;  $T_1 - T = 52^{\circ},60$   
 $T_0 = 57,06$   
 $T_0 - (T_1 - T) = 4^{\circ},46.$

Versuch 3b.  $T_1 = 70^{\circ},85$ ;  $T_1 - T = 52^{\circ},35$   
 $T_0 = 55,90$   
 $T_0 - (T_1 - T) = 3^{\circ},55.$

Versuch 4a.  $T_1 = 93^{\circ},07$ ;  $T_1 - T = 73^{\circ},07$   
 $T_0 = 79,47$   
 $T_0 - (T_1 - T) = 6^{\circ},40.$

Versuch 4b.  $T_1 = 91^{\circ},92$ ;  $T_1 - T = 72^{\circ},92$   
 $T_0 = 78,89$   
 $T_0 - (T_1 - T) = 5^{\circ},97.$

8. Folgende Versuche geschahen mit einem

Eisendraht No. 1.

Der Durchmesser dieses Drahts betrug 0,339 Millimeter. Die Versuche wurden auf dieselbe Weise angestellt wie beim Platindraht.

Der Widerstand des Drahts, als dieser die Temperatur der ihn umgebenden Luft hatte, betrug

vor den Versuchen bei $+18^{\circ},5$	30,23	Rheostateinheiten
während d. Versuche bei $+17,3$	30,09	"
nach den Versuchen bei $+19,6$	30,30	"
im Mittel also bei $+18^{\circ},5$	30,21	"

Versuch 1a.

Schwächere Spannung.

$U = 110,0$  Scalath.;  $u = 5,7$  Scalath.;  $U - u = 104,3$  Scalath.;  
 $W = 35,70$  Rheostateinh.;  $T = 20^{\circ},0.$

Versuch 1b.

Stärkere Spannung.

$U = 110,0$  Scalath.;  $u = 5,7$  Scalath.;  $U - u = 104,3$  Scalath.;  
 $W = 35,72$  Rheostateinh.;  $T = 20^{\circ},0.$

Versuch 2a.

Schwächere Spannung.

$U = 58,5$  Scalath.;  $u = 2,2$  Scalath.;  $U - u = 56,3$  Scalath.;  
 $W = 33,45$  Rheostateinh.;  $T = 20^{\circ},0.$

## Versuch 2b.

Stärkere Spannung.

$$U = 58,0 \text{ Scalath.}; u = 2,2 \text{ Scalath.}; U - u = 55,8 \text{ Scalath.};$$

$$W = 33,12 \text{ Rheostateinh.}; T = 20^{\circ},0.$$

## Versuch 3a.

Schwächere Spannung.

$$U = 229,5 \text{ Scalath.}; u = 11,1 \text{ Scalath.}; U - u = 218,4 \text{ Scalath.};$$

$$W = 41,67 \text{ Rheostateinh.}; T = 20^{\circ},3.$$

## Versuch 3b.

Stärkere Spannung.

$$U = 230,9 \text{ Scalath.}; u = 11,1 \text{ Scalath.}; U - u = 218,9 \text{ Scalath.};$$

$$W = 41,75 \text{ Rheostateinh.}; T = 20,5.$$

## Versuch 4.

Stärkere Spannung.

$$U = 172,5 \text{ Scalath.}; u = 9,5 \text{ Scalath.}; U - u = 163,0 \text{ Scalath.};$$

$$W = 38,82 \text{ Rheostateinh.}; T = 20,5.$$

9., Folgende Beobachtungen wurden zur Bestimmung der Ausdehnung des Eisendrahtes durch Wärme angestellt:

Schwächere Spannung.

Temperatur	Ablesung der Scala im Fernrohr
4°,32	619,40
34 ,18	690,05
22 ,74	661,83
11 ,99	635,60.

Stärkere Spannung.

12°,54	672,60
4 ,52	655,27
34 ,40	726,68
21 ,10	694,10.

Wird die erste Reihe nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, so erhält man  $k = 2,3801$  Scalatheile. Die Unterschiede zwischen der Berechnung und der Beobachtung werden folgende:

Berechnung	Beobachtung	Unterschied.
618,43	619,40	— 0,97
689,50	690,05	— 0,55
662,27	661,83	+ 0,44
636,69	635,60	+ 1,09.

Die letzte Reihe giebt in derselben Weise  $k = 2,4062$ , mit folgenden Unterschieden zwischen Berechnung und Beobachtung:

Berechnung	Beobachtung	Unterschied
673,68	672,60	+ 1,08
654,39	655,27	— 0,88
726,28	726,68	— 0,40
694,28	694,10	+ 0,18.

Die Wärmeausdehnung des Eisendrahts für 1 Grad Cels. wird also im Mittel  $k = 2,39315$  Scalatheile. <sup>1)</sup>

10. Zur Bestimmung der Abhängigkeit des Leitungswiderstandes von der Temperatur wurden folgende Versuche auf dieselbe Art gemacht, wie beim Platindrahte geschah.

Die Temperatur  $96^{\circ},1$

$96,8$

Mittel  $96^{\circ},5$ ; der Widerstand 42,80 Rheostat-  
einheiten

Temp.  $74^{\circ},3$ ; der Widerstand 39,56.

Temp.  $58^{\circ},4$

$58,4$

Mittel  $58^{\circ},4$ ; der Widerstand 37,20.

Temp.  $19^{\circ},8$

$19,8$

Mittel  $19^{\circ},8$ ; der Widerstand 31,78

Temp.  $48^{\circ},9$

$48,9$

Mittel  $48^{\circ},9$ ; der Widerstand 35,87.

Ist das Leitungsvermögen des Eisens bei 0 Grad = 100, so erhält man aus diesen Beobachtungen folgende Formel für die Veränderung des Leitungsvermögens mit der Temperatur:

$$\lambda = 100 - 0,4255t + 0,0010126t^2.$$

1) Hieraus erhält man mit Hülfe der oben mitgetheilten Angaben  $\alpha = 0,0000118t$ .

Diese Gleichung giebt die Beobachtungen mit folgenden Unterschieden wieder:

Berechnung	Beobachtung	Unterschied
42,80	42,80	$\pm 0,00$
39,55	39,56	$+ 0,01$
37,23	37,20	$- 0,03$
31,81	31,78	$- 0,03$
35,85	35,87	$+ 0,02.$

11. Wird diese Formel zur Berechnung der in No. 8 angeführten Versuche benutzt, so erhält man folgende Resultate:

$$\begin{array}{l} \text{Versuch 1 a. } T_1 = 59^{\circ},55; T_1 - T = 39^{\circ},55 \\ \quad \quad \quad T_0 = 43,58 \\ \quad \quad \quad \hline T_0 - (T_1 - T) = 4,03. \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Versuch 1 b. } T_1 = 59^{\circ},69; T_1 - T = 39^{\circ},69 \\ \quad \quad \quad T_0 = 43,58 \\ \quad \quad \quad \hline T_0 - (T_1 - T) = 3^{\circ},89. \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Versuch 2 a. } T_1 = 40^{\circ},95; T_1 - T = 20^{\circ},95 \\ \quad \quad \quad T_0 = 23,51 \\ \quad \quad \quad \hline T_0 - (T_1 - T) = 2^{\circ},56. \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Versuch 2 b. } T_1 = 40^{\circ},73; T_1 - T = 20^{\circ},73 \\ \quad \quad \quad T_0 = 23,30 \\ \quad \quad \quad \hline T_0 - (T_1 - T) = 2^{\circ},57. \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Versuch 3 a. } T_1 = 102^{\circ},43; T_1 - T = 82^{\circ},13 \\ \quad \quad \quad T_0 = 91,26 \\ \quad \quad \quad \hline T_0 - (T_1 - T) = 9^{\circ},13. \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Versuch 3 b. } T_1 = 103^{\circ},01; T_1 - T = 82^{\circ},51 \\ \quad \quad \quad T_0 = 91,46 \\ \quad \quad \quad \hline T_0 - (T_1 - T) = 8^{\circ},95 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Versuch 4. } T_1 = 81^{\circ},82; T_1 - T = 61^{\circ},32 \\ \quad \quad \quad T_0 = 68,11 \\ \quad \quad \quad \hline T_0 - (T_1 - T) = 6^{\circ},97. \end{array}$$

12. Folgende Versuchsreihen wurden mit einem *Messingdrahte*, dessen Durchmesser 0,323 Millimeter betrug, angestellt. Alle Versuche wurden in eben der Weise, wie

mit den Platin- und Eisendrähten, ausgeführt. Die Belastungen aber waren bei den Versuchen mit diesem Draht nur halb so schwer, als bei den vorigen. Der Widerstand des Drahts bei  $+16^{\circ},4$  betrug 29,08 Rheostateinheiten.

#### Versuch 1 a.

Schwächere Spannung (1 Pfd. auf einem Hebelarm von 37 Millimetern.)

$$U=240,0 \text{ Scalath.}; u=16,0 \text{ Scalath.}; U-u=224,0 \text{ Scalath.}; \\ W=31,20; T=18^{\circ},2.$$

#### Versuch 1 b.

Stärkere Spannung.

Einer der Neusilberdrähte war in einer Zusammenlöthung zum Theil los geworden, in Folge dessen der Widerstand des Messingdrahts bei einer Temperatur von  $17^{\circ},5$  zu 28,82 verändert ward. Bei einer Messung im Laufe der Versuche war der Widerstand 28,78 bei einer Temperatur von  $17^{\circ},5$  und nach Beendigung der Versuche ward er bei einer Temperatur von  $17^{\circ},9$  zu 28,80 gemessen. Im Durchschnitt war also der Widerstand = 28,80 bei  $+17^{\circ},6$ .

$$U=241,5 \text{ Scalath.}; u=16,0 \text{ Scalath.}; U-u=225,5 \text{ Scalath.}; \\ W=30,90; T=18^{\circ},0.$$

#### Versuch 2 a.

Schwächere Spannung.

$$U=300,0 \text{ Scalath.}; u=17,9 \text{ Scalath.}; U-u=282,1 \text{ Scalath.}; \\ W=31,38; T=18^{\circ},4.$$

#### Versuch 2 b.

Stärkere Spannung.

$$U=300,0 \text{ Scalath.}; u=17,9 \text{ Scalath.}; U-u=282,1 \text{ Scalath.}; \\ W=31,38; T=18^{\circ},5.$$

#### Versuch 3.

Stärkere Spannung.

$$U=194,0 \text{ Scalath.}; u=12,6 \text{ Scalath.}; U-u=181,4 \text{ Scalath.}; \\ W=30,52; T=18^{\circ},5.$$

#### Versuch 4.

Stärkere Spannung.

$$U=97,0 \text{ Scalath.}; u=5,0 \text{ Scalath.}; U-u=92,0 \text{ Scalath.}; \\ W=29,66; T=18^{\circ},4.$$



13. Um die Ausdehnung des Messingdrahts durch Wärme zu bestimmen, wurden die beiden folgenden Beobachtungsreihen angestellt:

Schwächere Spannung.	
Temperatur	Ablesung der Scala im Fernrohr
11°,93	278,6
4 ,21	250,7
31 ,89	356,45
21 ,56	316,3.

Stärkere Spannung.	
4°,17	317,0
31 ,41	420,25
22 ,00	383,1
11 ,44	343,7.

Die erstere Reihe, nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, giebt  $k = 3,8346$  Scalath., mit folgenden Differenzen zwischen Berechnung und Beobachtung:

Berechnung	Beobachtung	Unterschied
279,55	278,60	+ 0,95
249,94	250,70	— 0,76
356,09	356,45	— 0,36
316,47	316,30	+ 0,17.

Aus der letzteren Reihe, nach selbiger Methode behandelt, erhält man  $k = 3,7885$  Skalath., mit folgender Uebereinstimmung zwischen

Berechnung	Beobachtung	Unterschied.
316,46	317,0	— 0,54
419,66	420,25	— 0,59
384,00	383,1	+ 0,90
344,00	343,7	+ 0,30.

Im Mittel ist also für den Messingdraht  $k = 3,8115$  Scalath. <sup>1)</sup>.

14. Darauf ward die Abhängigkeit des Leitungswiderstandes von der Temperatur bestimmt.

1) Mit Benutzung der vorhin mitgetheilten Angaben der Drahtlänge etc. erhält man demnach den Ausdehnungscoefficienten für 1°  $\alpha = 0,00001897$ .

Vor den Versuchen war der Leitungswiderstand des Messingdrahtes bei  $+19^{\circ},0$  gleich 27,26, und nach Beendigung derselben 27,20 bei  $+18^{\circ},0$ . Im Mittel also bei  $+18^{\circ},5$  gleich 27,23.

Die Temperatur  $98^{\circ},0$

$\begin{array}{r} 99,0 \\ \hline \end{array}$   
Mittel  $98^{\circ},5$ ; Widerstand 30,12.

$\begin{array}{r} 81^{\circ},5 \\ 82,1 \\ \hline \end{array}$   
Mittel  $81^{\circ},8$ ; Widerstand 29,52.

$\begin{array}{r} 51^{\circ},8 \\ 52,4 \\ \hline \end{array}$   
Mittel  $52^{\circ},1$ ; Widerstand 28,37.

$\begin{array}{r} 66^{\circ},4 \\ 67,2 \\ \hline \end{array}$   
Mittel  $66^{\circ},8$ ; Widerstand 28,90.

$\begin{array}{r} 30^{\circ},5 \\ 30,5 \\ \hline \end{array}$   
Mittel  $30^{\circ},5$ ; Widerstand 27,65.

Wird das Leistungsvermögen des Messingdrahtes bei 0 Grad durch 100 repräsentirt, so erhält man aus diesen Beobachtungen folgende Formel für die Abhängigkeit des Leistungsvermögens von der Temperatur:

$$\lambda = 100 - 0,11045 t - 0,00007086 t^2.$$

Die Differenzen zwischen Berechnung und Beobachtung werden:

Berechnet	Beobachtet	Unterschied
30,18	30,12	— 0,06
28,92	28,90	— 0,02
27,64	27,65	+ 0,01
29,50	29,52	+ 0,02
28,38	28,37	— 0,01
27,25	27,23	— 0,02.

15. Werden die in No. 12 angeführten Beobachtungen nach diesen Bestimmungen der Wärmeausdehnung und

der Veränderung des Leitungswiderstandes des Messingdrahts berechnet, so erhält man:

$$\begin{array}{rcl} \text{Versuch 1a.} & T_1 = 73^{\circ},45; & T_1 - T = 55^{\circ},25 \\ & & T_0 = 58,77 \\ & & \hline & T_0 - (T_1 - T) = & 3^{\circ},52. \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl} \text{Versuch 1b.} & T_1 = 74^{\circ},41; & T_1 - T = 56^{\circ},41 \\ & & T_0 = 59,16 \\ & & \hline & T_0 - (T_1 - T) = & 2^{\circ},75. \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl} \text{Versuch 2a.} & T_1 = 85^{\circ},85; & T_1 - T = 67^{\circ},45 \\ & & T_0 = 74,01 \\ & & \hline & T_0 - (T_1 - T) = & 6^{\circ},56. \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl} \text{Versuch 2b.} & T_1 = 85^{\circ},85; & T_1 - T = 67^{\circ},35 \\ & & T_0 = 74,01 \\ & & \hline & T_0 - (T_1 - T) = & 6^{\circ},66. \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl} \text{Versuch 3.} & T_1 = 64^{\circ},91; & T_1 - T = 46^{\circ},41 \\ & & T_0 = 47,58 \\ & & \hline & T_0 - (T_1 - T) = & 1^{\circ},17. \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl} \text{Versuch 4.} & T_1 = 42^{\circ},27; & T_1 - T = 28^{\circ},87 \\ & & T_0 = 24,14 \\ & & \hline & T_0 - (T_1 - T) = & 0^{\circ},27. \end{array}$$

16. \* Schließlich wurden einige Bestimmungen mit einem neuen *Eisendraht No. 2* gemacht, dessen Durchmesser 0,400 Millimeter betrug. Die Versuche wurden ebenso wie mit den vorigen Drähten angestellt. Der Draht wurde mit 2 Pfd. auf einem Hebelarm von 53 Millimeter Länge gespannt. Der Widerstand war vor Beginn der Versuche 26,45 bei einer Temperatur von  $+18^{\circ},0$ , und nach Beendigung derselben 26,45 bei  $+18^{\circ},2$ ; also durchschnittlich 26,45 bei  $+18,1^{\circ}$ .

Versuch 1.

$$\begin{array}{l} U = 229,0 \text{ Scalath.}; \quad u = 9,75 \text{ Scalath.}; \quad U - u = 219,25 \text{ Scalath.}; \\ W = 38,45; \quad T = 20^{\circ},8. \end{array}$$

Versuch 2.

$$\begin{array}{l} U = 195,0 \text{ Scalath.}; \quad u = 8,36 \text{ Scalath.}; \quad U - u = 186,64 \text{ Scalath.}; \\ W = 36,60; \quad T = 19^{\circ},8. \end{array}$$

## Versuch 3.

$U = 174,0$  Scalath.;  $u = 7,31$  Scalath.;  $U - u = 166,69$  Scalath.;  
 $W = 35,55$ ;  $T = 19^{\circ},4$ .

17. Zur Bestimmung der Wärmeausdehnung des Eisendrahts No. 2 wurden die beiden folgenden Reihen von Beobachtungen angestellt:

Temperatur	Ablesung der Scala im Fernrohr.
6°,18	559,7
34 ,28	624,4
25 ,35	601,9
16 ,84	580,0.

Aus dieser Reihe erhält man  $k = 2,319$  Scalatheile. Dadurch entstehen folgende Unterschiede zwischen

Berechnet	Beobachtet	Unterschied
557,9	559,7	+ 1,8
623,1	624,4	+ 1,3
602,4	601,9	— 0,5
582,6	540,0	— 2,6.

Die zweite Beobachtungsreihe wurde bei derselben Belastung des Drahtes gemacht:

Temperaturgrad	Ablesung der Scala im Fernrohr.
5°,73	555,4
14 ,87	577,3
34 ,40	620,7
23 ,11	592,3.

Diese Reihe giebt  $k = 2,244$ . Die Unterschiede zwischen den berechneten und den beobachteten Ablesungen der Scala werden:

Berechnet	Beobachtet	Unterschied
555,5	555,4	— 0,1
576,0	577,3	+ 1,3
619,8	620,7	+ 0,9
594,5	592,3	— 2,2.

Die beiden Bestimmungen von  $k$  unterscheiden sich mehr von einander, als es bei den Beobachtungen mit den andern Drähten der Fall war. Das Mittel der beiden Be-

stimmungen dürfte jedoch ein- für den beabsichtigten Zweck hinlänglich genaues Resultat ergeben. Dieses Mittel wird  $k = 2,282$  Scalatheile <sup>1)</sup>).

18. Zur Bestimmung der Abhängigkeit des Leitungswiderstandes von der Temperatur wurden nur folgende drei Bestimmungen gemacht. Die eine derselben geschah jedoch bei einer Temperatur, die sich nur wenig von der Temperatur unterschied, welche von dem galvanischen Strom verursacht wurde, als der Leitungswiderstand gemessen ward. Diese Bestimmungen waren folgende:

Bei der Temperatur  $+17^{\circ},35$  war der Leitungswiderstand vor den Versuchen 25,38, und nach deren Beendigung 25,58 bei  $+19^{\circ},0$ ; also war das Mittel 25,48 bei  $+18^{\circ},17$ .

Temp.  $96^{\circ},8$

$97,5$

Mittel  $97^{\circ},15$ ; Widerstand 35,58.

Temp.  $76^{\circ},0$

$76,5$

Mittel  $76^{\circ},25$ ; Widerstand 32,73.

Hieraus erhält man für diesen Eisendraht:

$$\lambda = 100 - 0,44331 t + 0,0009685 t^2 \text{ } ^2).$$

19. Wird diese Formel zur Berechnung der mit dem Eisendraht No. 2 angestellten Beobachtungen in Anwendung gebracht, so erhält man:

$$\text{Versuch 1. } T_1 = 107^{\circ},70; T_1 - T = 86^{\circ},90$$

$$T_0 = 96,08$$

$$T_0 - (T_1 - T) = 9^{\circ},18.$$

1) Hieraus erhält man den Coëfficienten für die Wärmeausdehnung dieses Eisendrahts  $\alpha = 0,00001126$ .

2) Es ist bekannt, daß die Veränderung der Leitungsfähigkeit mit der Temperatur bei den verschiedenen Eisenarten sehr verschieden ist. Matthiessen fand (Pogg. Ann. Bd. 118, S. 439), daß die Verminderung des Leistungsvermögens für 100 Grade bei einer Eisenprobe 38,5 Procent und bei einer andern nicht mehr als 30,6 Procent ausmachte. Bei den beiden von mir angewandten Eisendrähnen beträgt die Verminderung der Leitungsfähigkeit für 100 Grade bei No. 1  $= 32,42$  und bei No. 2  $34,65$  Proc.

$$\begin{array}{rcl} \text{Versuch 2.} & T_1 = 94^{\circ},72; & T_1 - T = 74^{\circ},92 \\ & & T_0 = 81,78 \\ & T_0 - (T_1 - T) = & 6^{\circ},86 \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl} \text{Versuch 3.} & T_1 = 87^{\circ},34; & T_1 - T = 67^{\circ},94 \\ & & T_0 = 73,04 \\ & T_0 - (T_1 - T) = & 5^{\circ},10. \end{array}$$

20. Alle angestellten Versuche stimmen also ohne Ausnahme darin überein, daß, wenn ein Metalldraht durch einen galvanischen Strom erwärmt und die entstandene Temperaturerhöhung aus der Verlängerung des Drahts berechnet wird, man als Resultat eine höhere Gradzahl erhält, als wenn die Temperaturerhöhung mit Hülfe der Veränderung der Leitungsfähigkeit des Drahtes berechnet wird. Daß die Ursache dessen nicht darin liegen kann, daß, in Folge der höheren Temperatur und des Durchganges des Stromes, die Elasticität geringer und folglich die Streckung etwas größer würde, als wenn sich die Elasticität unverändert beibehielte, geht aus den Versuchen selbst hervor. Diese zeigen nämlich öfters einen größeren Unterschied zwischen den beiden Berechnungen für die geringere Belastung, als für die größere, und ist dieses nicht der Fall, so ist das Verhältniß zwischen diesen beiden Unterschieden nicht mit dem Verhältniß zwischen den Belastungen proportional. Weil beide Belastungen geringe waren, wurden die Folgen der geringen Elasticitätsveränderung unmerkbar. Man muß demnach die Ursache dieser Thatsache anderswo suchen. Beim ersten Anschein könnte man möglicher Weise annehmen wollen, daß die Drähte an verschiedenen Stellen sehr verschieden dick sind und in Folge dessen beim Durchgange des Stromes an einigen Stellen eine höhere und an andern eine niedrigere Temperatur erhalten. Weil die Wärmeausdehnung innerhalb der Grenzen, die bei den Versuchen stattfanden, mit der Temperatur proportional ist, so muß die gemessene Verlängerung des Drahtes, vorausgesetzt, daß die Verlängerung nur von der Temperaturerhöhung herrührt, ein richtiges

Maafs für die *mittlere* Temperatur desselben abgeben. Die Leitungsfähigkeit dagegen nimmt langsamer, als es die Proportionalität mit der Temperatur erfordert, ab, wie die oben angeführten Formeln für Eisen und Platin erweisen. Diese Formeln würden also, falls die Temperatur an verschiedenen Stellen verschieden wäre, eine zu niedrige Mitteltemperatur geben. Weil der Coëfficient des zweiten Gliedes in diesen Formeln im Verhältniß zu dem ersten sehr klein ist, so müßte die Verschiedenheit der Temperatur in den verschiedenen Theilen des Drahts bedeutend seyn, wenn hieraus ein merkbarer Fehler entstehen könnte. Um einen Begriff von der Gröfse des Einflusses, den eine verschiedene Dicke des Drahts an verschiedenen Stellen ausüben könnte, zu erhalten, ward der Durchmesser dieser Drähte an acht Stellen unter dem Mikroskop gemessen, und es stellte sich dabei heraus, daß nur bei dem Eisendraht No. 1 der Unterschied an zwei Stellen das Mittel um ein Procent überstieg. Man kann berechnen, daß beim Durchgang des Stroms hieraus nur eine höchst unbedeutende Veränderung in der Temperatur entsteht. Der Messingdraht beweist überdies, daß diese Erklärungsweise nicht richtig seyn kann. In der Formel, welche beim Messingdrahte die Abhängigkeit der Leitungsfähigkeit von der Temperatur angiebt, ist nämlich das letzte Glied negativ. Es ist allerdings wahr, daß beim Durchgang des Stroms die Temperatur nahe an den Befestigungspunkten des Drahts niedriger seyn muß, als in den übrigen Theilen des Drahts; man kann sich jedoch leicht davon überzeugen, daß bei so dünnen Metalldrähten, wie die zu den Versuchen angewandten, diese niedrigere Temperatur sich nur unbedeutend vom Befestigungspunkte erstreckt. Diese Art, die entstandene Verschiedenheit zwischen den beiden Rechnungsergebnissen zu erklären, ist also nicht anzuwenden. Man könnte ferner annehmen, daß der Leitungswiderstand des Drahts, 0,36 Secunden nach der Durchlassung eines starken galvanischen Stroms, zufolge irgend einer Nachwirkung dieses Stroms auf den Leitungswiderstand, gerin-

- ger ist, als er bei derselben Temperatur seyn würde, wenn kein Strom durch denselben gegangen wäre. Es ist aber klar, daß, wenn eine solche Nachwirkung wirklich stattfände, alsdann eine Wirkung des Stroms auf den Leitungswiderstand, *während* der Strom den Draht durchläuft, müßte dargethan werden können, und eine solche Wirkung müßte dann natürlich von der Stromstärke abhängig seyn. Der Leitungswiderstand würde demnach von der Stromstärke abhängig seyn. Eine derartige Annahme steht aber mit dem Ohm'schen Gesetze und allen durch die Erfahrung bestätigten Schlußfolgerungen, die daraus hergeleitet werden können, im Widerspruch. Die im Vorhergehenden mitgetheilten Beobachtungen nöthigen daher zu der Annahme, *daß der galvanische Strom feste Körper, durch welche er geht, unabhängig von der durch denselben entwickelten Wärme ausdehnt.*

21. Die im Vorigen mitgetheilten Beobachtungen sind nicht hinreichend, um das Gesetz über das Vermögen des galvanischen Stromes, feste Körper auszudehnen, aufstellen zu können. Dazu ist erforderlich, daß Versuche bei höherer Temperatur und unter veränderten Verhältnissen gemacht, daß die Stromstärke genau gemessen und daß verschiedene Metalle untersucht werden. Das Einzige, was man aus den obigen Versuchen entnehmen kann, ist, daß die Ausdehnung schnell mit der Stromstärke zunimmt. Ein Umstand, der bei Beurtheilung der wahren Natur der galvanischen Ausdehnung von Wichtigkeit zu seyn scheint, ist der, daß sich der Draht nicht augenblicklich in dem Moment, wo der Strom aufhört, zusammenzieht, sondern sich nach und nach, und, soweit ersichtlich, nach ungefähr demselben Gesetze verkürzt, als wenn der Draht seine gesamte Verlängerung durch Wärme erhalten hätte. Die betreffende Ausdehnung kann also nicht dadurch entstanden seyn, daß der Strom den Draht durch irgend eine Streckung verlängert; denn in diesem Fall müßte die Elektrizität diese Streckung in dem Augenblicke, wo der Strom abgebrochen wird, zum Aufhören bringen. Die nächste



Ursache zur Ausdehnung durch *Wärme* liegt zweifelsohne in der Vermehrung der lebendigen Kraft der Molecüle, und die Ausdehnung verschwindet in demselben Maasse, als diese Vermehrung der lebendigen Kraft sich der Materie und dem Aether, wovon der erwärmte Körper umgeben ist, mittheilt. Da die galvanische Ausdehnung nach demselben Gesetze, als die Ausdehnung durch *Wärme*, zu verschwinden scheint, liegt die Annahme nahe, daß jene auf dieselbe Weise als diese von einer Vermehrung der lebendigen Kraft der Molecüle verursacht wird. Allein diese, direct vom Galvanismus erzeugten, periodischen Bewegungen der Molecüle müssen alsdann in einer oder andern Beziehung eine andere Beschaffenheit haben, als die, welche durch die *Wärme* entstehen, weil jene nicht wie diese im Stande sind, die Fähigkeit des Körpers, den galvanischen Strom zu leiten, zu verändern, obgleich sie allerdings, gleichwie diese, eine Vergrößerung des Volumens bewirken. Dieser Ansicht gemäß müßten alsdann die Molecüle der Materie zweier durchaus verschiedenen Arten vibratorischer Bewegungen fähig seyn. Nun kann man fragen: wenn diese galvanischen Vibrationen aus dem Körper, in welchem sie vom Strom hervorgebracht worden, entweichen, erhalten sie sich unverändert, oder gehen sie durch irgend eine Fluorescenz in Wärmeoscillationen über? In jenem Falle würde man nicht mehr vollkommen sicher seyn können, daß eine beobachtete Vergrößerung des Volumens bei irgend einem Körper unumstößlich bewiese, daß dieser eine größere Wärmemenge erhalten habe, da es ja möglich seyn könnte, daß die Vergrößerung des Volumens von galvanischen Vibrationen genannter Art herrühren könnte. Weil nichts in der Natur isolirt dasteht, könnte man wohl ebenfalls Zweifel hegen, ob die mehr erwähnten Oscillationen nicht auch unter andern Verhältnissen hervorgebracht werden können, als solchen; unter denen wir sie im Vorhergehenden haben entstehen sehen. Mit einem Worte, es scheinen mit der elektrischen Ausdehnung mehrere Fragen, deren vollständige Lösung von Wichtig-

keit seyn kann, in Verbindung zu stehen. Es wäre demnach zu wünschen, daß sich diejenigen Naturforscher, welche dieser Gegenstand irgendwie interessiren kann, mit einer näheren Untersuchung desselben beschäftigen möchten.

### III. *Optische Experimental-Untersuchungen;* von G. Quincke.

(Fortsetzung von Bd. 127, S. 1—29 u. 199—237; Bd. 128, S. 355—399 u. S. 541—564.)

#### V. Herstellung von Metallspiegeln.

##### 45.

Bei vielen optischen Untersuchungen ist es wünschenswerth Metallspiegel benutzen zu können wegen der Intensität und der übrigen Eigenschaften des von ihnen reflectirten Lichtes. Besonders eignet sich das Silber zu solchen Metallspiegeln, weil man dieselben auf Glasplatten beliebiger Form leicht herstellen und poliren kann. Es sind daher schon seit längerer Zeit eine Reihe von Methoden zur Anfertigung von Silberspiegeln angegeben worden, zumal die Technik sich von der Möglichkeit auch krumme Glasflächen und Tafelglas mit Spiegelbelegung versehen zu können große Vorthelle versprach.

Wenn die großen Erwartungen, die an die Belegung des Glases mit Silber geknüpft worden, nicht in Erfüllung gegangen sind, und man fast überall wieder zu der alten Belegung mit Quecksilber und Zinnfolie zurückgekehrt ist, so liegt der Grund nach den Erfahrungen, welche ich seit dem Jahre 1858 darüber gemacht habe, einestheils in der Schwierigkeit die Glasplatten zu reinigen, welche belegt werden sollen, und anderntheils in einer Aenderung der molecularen Beschaffenheit des Silbers, wodurch dieses die Fähigkeit verliert, das Licht stark zu reflectiren. Zu diesen

Uebelständen kommt, wenn die Silberbelegung einer Spiegelglasplatte polirt und als ebener Metallspiegel benutzt wird, noch der, daß in freier Luft Schwefelwasserstoff und andere Verunreinigungen der Atmosphäre die Metalloberfläche verändern und sich besonders am Rande sehr schöne Farben dünner Blättchen auf dem Metallspiegel wahrnehmen lassen.

Das Silber läßt sich, wenn nur die am Glase anliegende Seite benutzt werden soll, durch einen Firnis vor dem Einfluß dieser chemischen Veränderungen schützen, und die Spiegel halten dann länger als die mit freier Metallbelegung. Meist wird aber nach genügend langer Zeit auch bei diesen gefirnissten Spiegeln eine Veränderung eintreten, indem an einzelnen Punkten die spiegelnde Fläche grau wird, und von hier aus die matte graue Stelle sich allmählich, meist strahlenförmig, weiter ausbreitet. Dergleichen Aenderungen der festen metallischen Belegungen kommen bei allen Metallen, die ich untersucht habe, vor, und man wird daher niemals aus festen Metallen Spiegelbelegungen herstellen können, die lange Zeit hindurch sich halten. Die Technik ist schon früh auf den Ausweg verfallen eine Flüssigkeit, die dünne Quecksilberschicht zwischen Glas und Zinnfolie, als Spiegelbelegung anzuwenden. Bei dieser Flüssigkeit kommen zwar auch Molecular-Aenderungen vor, aber sie verschwinden ebenso leicht, wie sie entstehen, und die Belegung bewahrt stets in nahezu gleichem Maasse die Fähigkeit das Licht zu reflectiren.

Für wissenschaftliche Zwecke ist in vielen Fällen diese Veränderlichkeit der festen Metallspiegel ohne Bedeutung, sobald man Mittel hat, sie wahrzunehmen und mit Leichtigkeit den alten Metallspiegel durch einen neuen zu ersetzen.

Ich werde im Folgenden die von mir wiederholt angewandten Methoden beschreiben, mit denen ich Silberspiegel dargestellt habe, und dabei ihre Vorzüge und Mängel erwähnen. Mir selbst, wie manchem meiner Freunde sind Versuche misglückt, wenn wir einzelne Kleinigkeiten nicht

beachteten; ich bitte daher zu entschuldigen, wenn ich an manchen Stellen zu ausführlich scheinen sollte.

Die haltbarsten Spiegel liefert die *Methode von Petit-jean*, die auch Faraday <sup>1)</sup> benutzt und empfohlen hat.

Man löse in einem kleinen Becherglas 1<sup>er</sup> geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd in 0<sup>er</sup>,7 starker ätzender Ammoniakflüssigkeit auf. Sollte, was fast immer der Fall seyn wird, diese Ammoniak - Menge nicht genügen, so wird tropfenweise und sehr vorsichtig noch soviel Ammoniakflüssigkeit hinzugefügt, bis eine klare Lösung entsteht. Die Flüssigkeit darf aber durchaus nicht nach Ammoniak riechen und man darf sich daher nicht durch eine geringe Trübung, die von einer Verunreinigung mit einem Chlor-salz herrühren kann, verleiten lassen, zuviel Ammoniak zuzusetzen. Je sorgfältiger dieser Zusatz von Ammoniak geschieht, um so schneller und besser bilden sich die Silber-spiegel.

Zu der ammoniakalischen Silberlösung setzt man dann 0<sup>er</sup>,11 krystallisirte Weinsteinsäure in etwa  $\frac{1}{2}$  Cubikcent. Wasser gelöst, indem man die Flüssigkeit mit einem Glasstabe fortwährend umrührt, um dadurch den entstehenden weißen Niederschlag möglichst zu zerkleinern. Auf diese Flüssigkeit gießt man nach und nach in kleinen Portionen 50 Cubikcent. destillirtes Wasser auf, läßt den weißen Niederschlag absetzen und gießt die klare Lösung von diesem ab.

Statt dessen kann man auch, und das ist meist bequemer, in einer Glasflasche mit eingeriebenem Glasstöpsel den Niederschlag mit destillirtem Wasser schütteln, und dadurch möglichst auflösen. Ich benutze gewöhnlich Glasflaschen auf denen durch Diamantstriche Volumentheile von 10 oder 50 Cubikcent. abgetheilt sind, je nach der ganzen Menge der Silberlösung, die man auf einmal darstellt. Sie haben den Vortheil, die verbrauchte Silbermenge sofort übersehen zu lassen.

Der ungelöste Theil des Niederschlages muß sich schnell

1) Pogg. Ann. Bd. 101, 1857, S. 314.

zu Boden setzen und die Flüssigkeit ganz klar oder durchscheinend aussehen. Sie bräunt sich nach wenigen Minuten, besonders bei Einwirkung des Tageslichtes. Filtriren einer Flüssigkeit, aus der sich Silber absetzen soll, ist zu vermeiden, weil sich sonst Silber abscheidet, das sich nicht poliren läßt.

Diese Versilberungsflüssigkeit bringt man in Berührung mit den Glasflächen, die man versilbern will. Aus ihr scheidet sich schon in der Kälte Silber ab, so daß nach  $\frac{1}{2}$  Stunde der Spiegel vollendet ist, wenn nicht zuviel Ammoniak bei der Bereitung der Lösung angewandt wurde. Uebrigens kann die Abscheidung des Silbers, wenn man nicht gar zu viel Ammoniak angewandt hat, auch noch nach 12<sup>h</sup> und länger erfolgen und fehlerfreie Spiegel liefern.

Die Abscheidung des Silbers wird durch schwaches Erwärmen auf 40° bis 50° beschleunigt; sie geht um so schneller und leichter vor sich, je reiner die Glasfläche war und je weniger Luft an derselben haftete. Je nach der Länge der Zeit, während deren man das Silber sich hat absetzen lassen, enthält die Flüssigkeit noch 10 bis 50 Proc. der ursprünglichen Silbermenge.

Das Putzen der Glasflächen ist eigentlich die schwierigste Operation bei diesen Silberbelegungen, um so mehr, als alle Unregelmäßigkeiten der Oberflächenbeschaffenheit sich in dem Silberniederschlage beim Poliren desselben bemerkbar machen. Tafelglas läßt sich aus diesem Grunde gewöhnlich leichter und schneller belegen als Spiegelglas und dieses letztere um so leichter, je kürzere Zeit seit dem Poliren der Spiegelplatten verflossen ist, je weniger Gas und Feuchtigkeit von der Oberfläche des Glases absorbiert worden ist. Sogenannte weiche Gläser, die viel Natron enthalten, hygroskopisch sind, und sich leicht an der Oberfläche verändern, lassen sich nur schlecht, ja oft gar nicht, mit Silber belegen. Das abgeschiedene Silber sieht wolkig, matt und unrein aus, und löst sich sofort vom Glase ab, wenn man es zu poliren versucht. Solche Gläser sind ganz zu verwerfen, da es billiger und einfacher ist, neue

Gläser zu belegen, als die alten neu poliren zu lassen auf die Gefahr hin, sie doch bald wieder verdorben zu sehen.

Möglicherweise wirkt ein Kochsalzgehalt des Glases dabei mit, da ich durch besondere Versuche gefunden habe, daß ein Gehalt von einem Milliontel Chlor (Kochsalz) in der Versilberungsflüssigkeit schon hinreicht, das niedergeschlagene Silber zum Poliren untauglich zu machen. Aus diesem Grunde gelingt auch die Belegung der Spiegel im Großen meist leichter, als die im Kleinen für wissenschaftliche Zwecke, da die Verunreinigung durch die Glasoberfläche der Gefäße, in welchen man die Versilberungsflüssigkeit bereitet, weniger Einfluß auf größere wie auf kleinere Flüssigkeits-Mengen hat. Bei allen Operationen ist daher auf äußerste Sauberkeit zu sehen, und die Hände müssen von dem Schweißse, mit dem sie sich beim Abreiben der Glasplatten leicht bedecken, durch Waschen mit Seife gereinigt werden.

Große Glasplatten werden zunächst wie in den Spiegelmanufacturen durch Reiben mit Leinwandballen und Polirpulver gereinigt. Kleinere Gläser wasche ich mit Alkohol und destillirtem Wasser oder lasse sie längere Zeit in Alkohol liegen, worauf sie mit einem reinen leinenen Tuche abgetrocknet werden.

Diese Operation muß vor der Bereitung der Silberlösung vorgenommen worden seyn. Gleich nach Bereitung der Silberlösung gießt man einige Cubikcentimeter derselben in ein Uhrglas, taucht einen Leinwandlappen in dieselbe, und dann in etwas Pariser Roth (geschlemmtes Eisenoxyd) und reibt damit die ganze Glasfläche, welche belegt werden soll, ein. Nach 1 oder 2 Minuten, wenn diese Masse angetrocknet ist, wird sie durch Reiben mit einem neuen Leinwandlappen entfernt. Dabei ist es vorthelhaft die Glasfläche stark zu reiben, und die ganze Fläche mit derselben Stelle des Leinwandlappens trocken zu putzen, so daß beim Behauchen der Wasserdampf sich in einer gleichmäßigen Schicht auf der Platte niederschlägt, und

wonöglich beim Verdampfen die Farben dünner Blättchen zeigt.

Das Putzen mit Silberlösung und Polirpulver geschieht auf einem ebenen Holzbrett, Fig. 1 Taf. III, in dessen einer Ecke zwei Holzleisten von 1<sup>mm</sup> bis 2<sup>mm</sup> Dicke befestigt sind. Die Glasplatte wird mit der Ecke in den von beiden Holzleisten gebildeten rechten Winkel hineingeschoben und durch ein Brettchen mit passendem Ausschnitt, von gleicher Dicke wie die Holzleisten, darin festgehalten. Die zum Putzen bestimmten Leinwandlappen pflege ich in halber Länge auf das Ende viereckiger Brettchen von 150<sup>mm</sup> Länge, 20<sup>mm</sup> Breite und 2, oder 3<sup>mm</sup> Dicke aufzuwickeln, umzuschlagen und mit etwas Bindfaden festzubinden. Man hat darauf zu sehen, daß die Kante des Brettchens von etwa sechs Lagen Leinwand ohne Falten bedeckt ist, und also einen Ballen bildet, der auf der ganzen Breite von 20<sup>mm</sup> an der Glasfläche anliegt (Vergl. Fig. 2 Taf. III).

Die zu versilbernde Glasfläche muß man, wenn die Silberfläche polirt werden soll, in der Weise horizontal mit der Versilberungsflüssigkeit in Berührung bringen, daß sich von unten das Silber an der Glasfläche absetzt. Dann fallen nämlich die Staubtheilchen, welche immer in der Versilberungsflüssigkeit vorhanden sind, und beim Putzen auf der Glasfläche zurückbleiben, zu Boden, und es scheidet sich reines Silber auf der Glasfläche ab. Läßt man dagegen das Silber sich nach unten absetzen, so wird zwar die Silberschicht im Allgemeinen dicker, aber beim Poliren reißen die darin eingebetteten Staubtheilchen leicht Löcher in dieselbe ein.

Ferner scheinen sich die kleinsten Silbertheilchen vorzugsweise und schneller nach oben, als nach unten auf ebene Glasflächen abzusetzen. Aus je kleineren Silberflöckchen sich die Silberschicht gebildet hat, um so leichter haften schon dünne Schichten desselben am Glase und um so leichter lassen sie sich poliren. Oft habe ich auch bemerkt, daß die bloße Gegenwart der Glasfläche (ähnlich wie die einer Contact-Substanz) auf die Beschaffenheit des abge-

schiedenen Silbers von Einfluß ist. Je schneller die Abscheidung erfolgt und je kleiner die abgeschiedenen Theilchen sind, um so mehr besteht das abgeschiedene Silber aus der mit blauer Farbe durchsichtigen und gleichzeitig undurchsichtigsten Modification.

Kommt es, wie in den meisten Fällen, nicht darauf an, daß die Silberschicht gleichförmig dick wird, so ist es am bequemsten die Glasplatte mit der geputzten Seite nach unten in ein Uhrglas zu legen, und soviel Versilberungsflüssigkeit hineinzugießen, daß dieselbe in gleicher Höhe mit der Glasplatte steht.

Soll die Silberschicht gleichmäÙig dick seyn, so muß auch die Flüssigkeit, aus der sich das Silber absetzt, an allen Stellen eine nahezu gleiche Dicke haben, oder doch eine Dicke von mehreren Millimetern besitzen.

In diesem Falle befestige ich in der Mitte kleinerer Glasplatten mit Colophoniumkitt (3 bis 4 Theile Colophonium und 1 Theil Wachs zusammengeschmolzen) einen Haken aus weichem Kupfer- oder Messingdraht, wie die Fig. 3 Taf. III zeigt; die geputzte Glasfläche hängt dann nahezu horizontal und kann durch Biegen an dem Draht- haken leicht vollständig gerichtet werden, was sich am besten an ihrem Spiegelbild in einer darunterstehenden horizontalen Flüssigkeitsschicht beurtheilen läßt. Die an dem Draht- haken aufgehangene Glasplatte wird so lange gesenkt, bis ihre untere Fläche mit der Versilberungsflüssigkeit von 5<sup>mm</sup> oder mehr Tiefe in Berührung kommt. Der capillare Flüssigkeits- Meniskus kehrt dabei, während sich die Flüssigkeit an der unteren Glasfläche entlang zieht, die etwa an dieser oder an der Flüssigkeitsoberfläche haftenden Staubtheilchen fort.

Diese Methoden sind zwar für kleinere Glasplatten (Magnetometer oder Sextanten- Spiegel) bequem, aber bei größeren Platten unbrauchbar, weil die großen flachen GefäÙe fehlen, in denen die Versilberungsflüssigkeit enthalten seyn mußte. Diesen Uebelstand umgehe ich durch eine Methode, welche gestattet stets zwei Spiegel auf einmal



mit der kleinsten Menge Versilberungsflüssigkeit darzustellen, die man überhaupt anwenden darf.

Man legt nämlich zwei gleich große Glasplatten, die in der oben beschriebenen Weise mit Versilberungsflüssigkeit geputzt worden sind, horizontal übereinander, so daß sie ihre geputzten Flächen einander zuwenden. Durch einen hufeisenförmig gebogenen Glasfaden mit Kugeln an den Enden und in der Mitte<sup>1)</sup> oder durch einige am Rande angebrachte Stückchen Spiegelglas von 1<sup>mm</sup>,5 bis 2<sup>mm</sup>,5 Dicke und Breite werden die Glasplatten von einander getrennt gehalten. In den Zwischenraum zwischen den Glasplatten wird nun die Versilberungsflüssigkeit hineingegossen, und bei einiger Vorsicht und Uebung hat es durchaus keine Schwierigkeit den ganzen Raum ohne Luftblasen mit derselben auszufüllen. Der capillare Flüssigkeits-Meniskus am Rande verhindert das Abfließen der Flüssigkeit. Bei großen Spiegelglasplatten von 1<sup>m</sup> Länge und 0<sup>m</sup>,5 Breite habe ich es nöthig gefunden nicht nur an die vier Ecken, sondern auch am Rande kleine Spiegelglasstückchen unterzulegen, weil sonst durch die Capillarität der zwischen beide benetzte Glasflächen gebrachten Flüssigkeit beide Platten mit großer Kraft gegeneinander gezogen werden, sich in der Mitte wegen ihrer großen Elasticität durchbiegen und berühren.

Bei noch größeren Platten, die sich noch mehr durchbiegen, kann daher möglicher Weise diese Methode unvortheilhaft seyn.

Diese geringe Durchbiegung der Platten trägt übrigens wesentlich dazu bei, die Bildung von Luftblasen in dem Raume zwischen beiden Glasplatten sowie das Abfließen der Flüssigkeit zu verhindern, indem die Versilberungsflüssigkeit zunächst in der Mitte der Platten, wo diese einander am nächsten stehen, sich ansammelt und von hier aus nach den Rändern zu verbreitet.

Diese zuletzt beschriebene Methode liefert auf der oberen Glasplatte einen Silberüberzug, der sich leicht poliren

1) Pogg. Ann. Bd. 104, 1858, S. 42 und Fig. 10 Taf. I.

läßt; auf der unteren Glasplatte dagegen eine dickere Silberschicht, die auf der Glasseite sehr gut spiegelt, auf der Rückseite jedoch matt aussieht und nur in seltenen Fällen Politur annimmt, ohne Löcher zu bekommen.

Beiläufig will ich hier noch bemerken, daß sich an verticalen und krummen Glasflächen Silber und andere auf ähnliche Weise aus Flüssigkeiten abgeschiedene Metalle weit leichter absetzen und fester haften, als an horizontalen und ebenen Glasflächen. Daher kommt es, daß eine Methode in einem Probirröhrchen ganz gute Resultate giebt, und doch für die Belegung ebener Glasflächen, besonders wenn das Metall später polirt werden soll, nicht zu brauchen ist.

Nachdem sich das Silber in genügender, durch die Erfahrung gegebener, Dicke abgesetzt hat, gießt man die Versilberungsflüssigkeit ab, wäscht die Oberfläche mit destillirtem Wasser, und stellt die Flächen nahe vertical vor Staub geschützt auf. Gewöhnlich lehne ich sie an eine Holzwand mit der belegten Seite nach unten. Wenn die letzten Tropfen Wasser verdampft sind, wird die Platte über einer reinen Gas- oder Alkoholflamme, oder noch besser in einem heißen Luftstrom oder in der Ofenröhre getrocknet, um die letzten Spuren Wasser zu entfernen. Dadurch haftet der Silberüberzug fester am Glase. Das Silber sieht bei dünnen durchsichtigen Schichten meist polirt aus. Bei dickeren Schichten erscheint es mit einem matten Hauch überzogen und es genügt Reiben mit einem weichen Leder, um eine sehr vollkommene Politur herzustellen. Ich pflege auf ein handgroßes Stück Ziegen- oder Rehleder, wie man es beim Handschuhmacher kauft, einen dicken Ballen reiner Baumwolle (ohne Knötchen) zu legen und über diesem das Leder zusammenzubinden. Auf die untere Seite des Lederballens bringt man ein wenig Pariser Roth, welches jedoch sehr gut geschlemmt seyn muß, um nicht beim Poliren Risse in die Silberbelegung zu reißen. Man thut gut zuerst mit jedem neuen Lederballen eine alte grössere polirte Silberfläche zu poliren, ehe man denselben für fehlerfreie Silberflächen benutzt. Das Poliren geschieht am

**Bequemsten auf dem oben beschriebenen Putzbrett (Fig. 1 Taf. III):**

Ich pflege größere Spiegelglasplatten von 140<sup>mm</sup> und 200<sup>mm</sup> Seite zu belegen und zu poliren. Auf diesen größeren Platten wird dann von der Silberseite her mit dem Diamant ein Schnitt gemacht, die Platte mit zwei reinen Lederstückchen gefasst und auseinander gebrochen. In dieser Weise kann man leicht Silberspiegel von passender Form und Gröfse herstellen.

Zu dünne Silberschichten bekommen beim Poliren Risse; dicke Schichten poliren sich schwerer, halten aber länger und können viele Male aufpolirt werden. Ich benutze als einfachen Heliostaten einen Silberspiegel, der wohl schon 150 Mal aufpolirt worden ist.

Die Glassorte, auf der das Silber niedergeschlagen worden, ist dabei nicht ohne Einfluss. Am besten eignet sich grünes Spiegelglas dazu, das ich der Güte meines Freundes Dr. Friedrich Koch (Glashütte Grünenplan bei Naensen Herzogthum Braunschweig) verdanke. Auf Französischen Gläsern pflegen die Silberspiegel allmählich zu verderben, wie es scheint, weil diese Gläser besonders hygroskopisch sind.

Ueberhaupt ist dieser Silberniederschlag sehr geeignet die Oberflächenbeschaffenheit der Gläser, und die Leichtigkeit, mit der sie Wasser aus der Luft condensiren, erkennen zu lassen. Nach meiner Erfahrung, und ich habe sowohl Flintglas als Spiegelglas aus den verschiedensten Fabriken und Ländern in dieser Beziehung zu untersuchen Gelegenheit gehabt, giebt es keine einzige Glasart, welche nicht hygroskopisch wäre.

#### 46.

Die beschriebene Methode von Petitjean, eine Versilberungsflüssigkeit zu bereiten, hat den Uebelstand, daß sehr dünne Silberschichten sich schwer poliren lassen, leicht Risse bekommen, und mit grauer Farbe durchsichtig sind. Dazu kommt, daß man die ganze Versilberungsflüssigkeit

jedes Mal vor dem Gebrauche frisch bereiten muß. Weniger zeitraubend sind daher die Methoden, bei welchen man aus zwei leicht aufzubewahrenden Flüssigkeiten jeden Augenblick durch Zusammengießen eine Versilberungsflüssigkeit herstellen kann. Das Verfahren die Gläser zu putzen und die Silberschicht zu poliren bleibt dasselbe.

Nach v. Liebig<sup>1)</sup> löst man 1<sup>st</sup> geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd in ätzender Ammoniakflüssigkeit und destillirtem Wasser auf, bis man 20 Cubikcentim. einer klaren Lösung erhält. Hierzu fügt man 45 Cubikcentim. einer stark verdünnten Natronlauge von 1,035 spec. Gew. und bringt den entstehenden schwarzen Niederschlag durch weiteren Zusatz von Ammoniak zum Verschwinden. Die mit destillirtem Wasser auf ein Volumen von 145 bis 150 Cubikcentimeter gebrachte Flüssigkeit wird tropfenweise mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt, bis ein starker grauer Niederschlag entsteht, den man sich absetzen läßt.

Von der abgossenen klaren Lösung mischt man eine passende Menge mit  $\frac{1}{10}$  bis  $\frac{1}{8}$  ihres Volumens einer Milchzuckerlösung von 1 Th. Milchzucker in 10 Th. Wasser. Dieses Gemisch ist die Versilberungsflüssigkeit, aus der sich schon in der Kälte Silber abscheidet.

Diese Methode ist wegen der Billigkeit (der Silbergehalt ist etwa nur  $\frac{1}{3}$  von dem der Petitjean'schen Versilberungsflüssigkeit) und der leichten Anwendbarkeit sehr zu empfehlen; die Silberschichten lassen sich ebenso leicht oder leichter als bei jener Petitjean'schen Methode poliren, haften aber schlechter am Glase und verderben schneller. Dazu kommt, daß das Silber in dünnen Schichten manchmal mit blauer, manchmal mit grauer Farbe durchsichtig ist, sich also in verschiedenen Modificationen abscheidet, die man nicht in der Hand hat. Je reiner die Natronlösung, je weniger Chlor und Kohlensäure sie enthält, um so besser ist der Silberniederschlag.

1) Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 98, 1856, S. 132.

## 47.

In neuster Zeit habe ich mit vielem Erfolg ein *Verfahren von Martin* <sup>1)</sup> benutzt, welches die mit blauer Farbe durchsichtige Modification des Silbers am sichersten abzuscheiden scheint, obwohl ich darüber nicht so viele Erfahrungen, wie über die Petitjean'sche und von Liebig'sche Methode habe.

Man versetzt 1<sup>er</sup> geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd mit 0<sup>er</sup>,7 oder mehr ätzender Ammoniakflüssigkeit, bis eine klare Lösung erhalten wird. Zu dieser fügt man unter Umschütteln 19 Cubikcentim. einer reinen Natronlösung vom spec. Gewicht 1,035, bringt die ganze Flüssigkeit auf ein Volumen von 80 bis 85 Cubikcentim. und läßt dieselbe 24<sup>h</sup> stehen, um den entstandenen Niederschlag sich absetzen zu lassen. Sollte dieser Niederschlag nicht vorhanden seyn, so kann man ihn durch Zusatz von ein Paar Tropfen salpetersaurer Silberoxydlösung hervorrufen.

Die klare vom Niederschlag abgegossene Flüssigkeit wird mit  $\frac{1}{10}$  oder  $\frac{1}{12}$  ihres Volumens einer Reductionsflüssigkeit, einer alkoholischen Lösung von intervertirtem Rohrzucker versetzt, um die Versilberungsflüssigkeit zu erhalten, aus der sich schon in der Kälte binnen 5' bis 15' das Silber abscheidet.

Die Reductionsflüssigkeit wird dadurch erhalten, daß man 25<sup>er</sup> gewöhnlichen Rohrzucker in 200<sup>er</sup> destillirtem Wasser auflöst, mit 1 Cubikcentim. Salpetersäure (spec. Gew. 1,33) versetzt, und 20' kochen läßt. Man fügt zu dieser Flüssigkeit dann 50 Cubikcentim. Alkohol (spec. Gew. 0,84) und soviel destillirtes Wasser, bis das Ganze ein Volumen von 500 Cubikcent. einnimmt.

## 48.

Die drei angegebenen Versilberungsflüssigkeiten unterscheiden sich in der Weise, daß in demselben Flüssigkeitsvolumen bei Petitjean die größte, bei von Liebig die geringste Silbermenge enthalten ist, während die Martin'sche Flüssigkeit zwischen beiden steht. Der Ammoniak-

1) *Compt. rend.* T. 56, 1863, p. 1044.

gehalt ist bei Petitjean und Martin etwa gleich, während v. Liebig mehr Ammoniak, und doppelt soviel Natron der Silberlösung zusetzt wie Martin.

Uebrigens versagen zuweilen alle diese Methoden, oder liefern doch fehlerhafte Spiegel, ohne daß ein rechter Grund dafür aufzufinden wäre. Gewöhnlich kann man durch Anwendung anderer Ammoniakflüssigkeit dem Uebelstand abhelfen.

Wie schon oben bemerkt, scheint sich das Silber in um so kleineren Theilchen abzuscheiden, je schneller es aus einer Flüssigkeit reducirt wird. Die kleinen Theilchen haben dann nicht Zeit sich in der Flüssigkeit, vor dem Ablagern auf dem Glase zusammenzuballen. In dieser schnelleren Abscheidung des Silbers aus der Flüssigkeit scheint auch der Vorzug des Martin'schen Verfahrens zu beruhen, mit blauer Farbe durchsichtige Silberplatten, die sich leicht poliren lassen, zu geben. Läßt man zu viel Silber sich absetzen, so lagern sich auf die kleinen Silbertheilchen auch noch größere auf, und die Silberschicht nimmt dann schwerer eine vollkommene Politur an. Eine scheinbar unbedeutende Verschiedenheit der Versilberungsflüssigkeit, die man sonst nicht wahrnimmt (herrührend z. B. von dem angewandten Ammoniak), kann das Zusammenballen der kleinen Silbertheilchen zu größeren Klümpchen befördern, und man hat dann Silberschichten, die sich unvollkommen oder garnicht poliren lassen. Möglicher Weise beruht die größere Haltbarkeit der nach Petitjean's Methode erhaltenen Spiegel darauf, daß sie aus langsamer abgeschiedenen, d. h. größeren, Silbertheilchen bestehen.

Schon die Methoden auf Plangläsern Silber aus Flüssigkeiten sich abscheiden zu lassen, so daß man das Silber poliren kann, sind unvollkommen. Noch in weit höherem Grade ist dieß mit anderen Metallen der Fall. Ich habe verschiedene Methoden, um Gold oder Platinniederschläge der erwähnten Art hervorzubringen, versucht; aber selbst in den seltenen Fällen, wo im Probirröhrchen das Verfahren ganz gut gelang, versagte es bei Plangläsern. Unter

80 Malen, in denen ich das von v. Liebig a. a. O. angegebene Verfahren versucht habe, habe ich nur das zweite Mal brauchbare Goldspiegel auf Spiegelglas erhalten, und schliesslich um Zeit zu sparen es vorgezogen, meine Versuche in anderer Weise anzuordnen.

Am sichersten führen noch diejenigen Methoden zum Ziel, wo man durch sehr starkes Erhitzen von Gold oder Platinlösungen mit ätherischen Oelen auf Glasplatten dünne Metallschichten herstellt, und diese dann polirt. Ich habe dazu eine Goldlösung benutzt, wie sie die Schumann'sche Porcellanfabrik bei Berlin zur sogenannten kalten Vergoldung von Porcellan-Vasen benutzt, und ferner eine Platinlösung, die ich der Güte des Hrn. Prof. Böttger in Frankfurt a. M. verdanke.

Berlin, im Mai 1866.

---

#### **IV. *Ueber die Absorption der strahlenden Wärme durch trockene und durch feuchte Luft;* von H. Wild.**

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus d. Schrift. d. Berner Gesellschaft.)

---

Die schönen Untersuchungen, welche die Herren Magnus in Berlin und Tyndall in London nahezu gleichzeitig über die Absorption der strahlenden Wärme durch verschiedene Gase angestellt haben, stimmen im Allgemeinen in ihren Resultaten so überein, als es überhaupt bei so delicaten Messungen erwartet werden kann. Um so auffallender mußte es daher seyn, daß beide Forscher hinsichtlich ihrer Angaben über die Absorption der trockenen und feuchten atmosphärischen Luft von einander abweichen.

Während nämlich Herr Magnus bis zu seiner letzten mir bekannten Publikation daran festhält, daß der der

Luft unter gewöhnlichen Umständen beigemengte Wasserdampf keinen oder doch nur einen sehr geringen Einfluss auf die Absorption der letztern ausübe, folgert Herr Tyndall aus seinen neuern wie ältern Versuchen eine nicht unerhebliche Vermehrung der Absorption der trocknen Luft durch Beimengung von Wasserdampf. Die Entscheidung dieser Streitfrage hat aber offenbar ein bedeutendes Interesse für die Meteorologie; als ich mich daher im vergangenen Winter mit den neuern Erscheinungen der strahlenden Wärme beschäftigte und auch bald einen Apparat zusammengestellt hatte, vermittelst dessen es mir sogar möglich war, die wichtigsten Thatsachen über die Absorption der Gase in meiner Vorlesung über Experimentalphysik mit voller Sicherheit nach der wenig modificirten Tyndall'schen Methode zu demonstrieren, fühlte ich mich bewogen, etwas näher in eine Untersuchung obiger Streitfrage einzutreten. Die folgende Darlegung meiner Versuche wird zeigen inwiefern es mir gelungen ist, zur Entscheidung derselben beizutragen.

Zuvörderst muß bemerkt werden, daß die Resultate, welche jeder der genannten Forscher nach seiner Methode erhalten hat, bei näherer Betrachtung gar nicht so sehr differiren, wie es wohl auf den ersten Anblick erscheint. Herr Magnus schließt nämlich aus seinen Versuchen mit trockner und mit bei  $16^{\circ}$  mit Wasserdampf gesättigter Luft <sup>1)</sup>, daß der bei  $16^{\circ}$  C. in der Luft vorhandene Wasserdampf keinen merkbaren Einfluss auf die Absorption ausübe. Zwischen der Wärmequelle von  $100^{\circ}$  und der Thermokette war dabei je eine Luftschicht von 1 Fuß Dicke eingeschaltet <sup>2)</sup>. Die Ablenkungen der Galvanometernadel betrugen hierbei resp.  $12,^{\circ}5$  und  $12,^{\circ}6$ , deren Differenz also unterhalb des mittlern Beobachtungsfehlers von  $0,^{\circ}2$  fällt. Anderseits folgert Herr Tyndall aus seinen schönen Mes-

1) Pogg. Ann. Bd. 112, S. 539 und 540.

2) Ich berücksichtige hier bloß die Versuche des Hrn. Magnus mit der Wärmequelle von  $100^{\circ}$  und übergehe diejenigen mit Anwendung der Gaslampe, da die letztern mit denen des Hrn. Tyndall nicht vergleichbar sind.



sungen <sup>1)</sup>, daß eine 4 Fuß lange Schicht von mit Wasserdampf gesättigter Luft in runder Zahl 10 Proc. der gesammten Strahlung absorbire und zwar gilt diese Zahl auch für die Versuche, wo die Röhre nicht mit Steinsalzplatten verschlossen war. Von 100 einfallenden Strahlen würden also 90 durchgehen oder wenn wir, um uns exakter auszudrücken, die Wärmewirkung der einfallenden Strahlen gleich 1 setzen, so wäre diejenige der austretenden 0,90. Nehmen wir wie gewöhnlich an, daß gleichdicke Schichten gleichviel absorbiren, was bei der schwach absorbirenden feuchten Luft wohl zulässig ist, so würden hiernach von 100 einfallenden Strahlen durch eine Schicht feuchter Luft von bloß 1 Fuß Dicke 97,5 durchgehen oder die Wärmewirkung der austretenden Strahlen zu der der einfallenden wie 0,975 zu 1 sich verhalten. Dieser Abnahme der Wärmewirkung hätte bei den Versuchen des Herrn Magnus eine Verminderung der Ablenkung um  $0^{\circ},4$  entsprechen müssen, so daß die Differenz zwischen den Angaben beider Forscher sich in Wirklichkeit bloß auf eine, den Beobachtungsfehler bei der einen Untersuchung um etwa das Doppelte überschreitenden GröÙe reducirt.

Ein eigentlicher Widerspruch dagegen besteht zwischen den Resultaten, welche Herr Magnus vermittelt einer beiderseits offenen, 0<sup>m</sup>,66 langen Röhre nach der Methode des Herrn Tyndall erhielt<sup>2)</sup> und den Angaben des letztern.

Die Ausschläge der Galvanometernadel, die der Erstere beim abwechselnden Einblasen von trockener und feuchter Luft beobachtete, waren nämlich gerade entgegengesetzt denen, die Herr Tyndall unter gleichen Umständen wahrnahm, so daß sie einer durch die Feuchtigkeit vermindernten Absorption der Luft entsprochen hätten. Herr Magnus hielt daher auch an seiner früher ausgesprochenen Ansicht fest, daß zwischen der Absorption durch trockene und feuchte Luft kein Unterschied bestehe, und suchte den Grund der entgegengesetzten Wirkung in der von ihm neuerdings

1) Diese Annalen Bd. 118, S. 575.

2) *Philos. Mag.* T. XXVII, p. 26.

noch genauer festgestellten Thatsache<sup>1)</sup>, daß alle Substanzen sich erwärmen, wenn Luft zu ihnen gelangt, die feuchter ist als die, welche sie umgab, und daß sie erkalten, wenn sie von Luft getroffen werden, die weniger Feuchtigkeit enthält als die, in der sie sich befinden. Da also in Versuchen nach der Tyndall'schen Methode der Hauptwiderspruch liegt, so habe ich zunächst ebenfalls nach dieser Beobachtungen angestellt.

#### 1. Versuche nach der Tyndall'schen Methode.

Der Apparat, dessen ich mich bei diesem Theil der Untersuchungen bediente, unterscheidet sich nur wenig von dem des Herrn Tyndall ohne Steinsalzplatten. Er besteht aus einer Thermokette von 50 Wismuth-Antimon-Elementen, welche in einem Messing-Cylinder von 2<sup>cm</sup> Durchmesser gefaßt und beiderseits mit konischen Reflectoren versehen sind, deren Länge 12<sup>cm</sup> beträgt, während die äußere Oeffnung einen Durchmesser von 6,5<sup>cm</sup> hat. Auf ihrem Fulse ist sie in der Höhe verstellbar und um eine horizontale und verticale Axe zu drehen. Ihre Löthstellen sind selbstverständlich möglichst gleichförmig mit Ruß überzogen worden. Die Pole dieser Thermokette stehen durch Leitungsdräthe zunächst mit einem Gyrotropen und weiterhin dann mit einem Meyerstein'schen Electro-Galvanometer in Verbindung. Dasselbe weicht von dem im 114. Bande, S. 132 Poggendorff's Annalen beschriebenen Instrumente insofern ab, als Herr Meyerstein meinem Wunsche zufolge die zwei Hülsmagnete unterhalb der den Multiplikator tragenden Holzplatte angebracht hat (zu welchem Ende die Füße der letztern bedeutend verlängert wurden), und der Magnet mit Spiegel nunmehr an einem 60<sup>cm</sup> langen Coconfaden hängt, der am obern Ende einer von einem Kupferbügel getragenen Glasröhre befestigt ist. Außer dem Multiplikator mit vielen Windungen eines dünnen Drahts ist dem Instrumente auch noch ein solcher mit bloß zweimal 150 Windungen eines 1,2<sup>mm</sup> dicken Drahts beigegeben,

1) Pogg. Ann. Bd. 121, S. 174.

der bei den folgenden Versuchen benutzt wurde. Endlich hat Hr. Meyerstein zur leichtern Erzielung genügender Astasie oberhalb des Multiplikators am Spiegelrähmchen einen Halter für einen zweiten Magneten angebracht. Dieser wurde im vorliegenden Falle ebenfalls benutzt, wobei man dann den größern der Hülfsmagnete entbehren konnte. Durch Annähern des kleinen Hülfsmagnets wurde bei den einen Versuchen die Astasie bis zu einer Schwingungsdauer des Magnetsystems (ohne Dämpfer) von 25 Secunden, bei den andern bis zu einer solchen von 50 Secunden getrieben. Durch den dicken Kupferrahmen, auf welchem der Draht des Multiplikators gewickelt ist, werden die Schwingungen der Magnete sehr rasch gedämpft. Die Beobachtungen endlich der Ablenkungen der Magnete erfolgten entweder direkt mit Fernrohr und Millimeterscale darüber, die in 3<sup>m</sup> Distanz vom Spiegel aufgestellt waren, oder man stellte die Ablenkungen im verdunkelten Zimmer objektiv auf einer durchscheinenden Scale dar, indem man das Licht einer Gaslampe durch die Spalte eines umhüllenden Blechcylinders auf den Spiegel fallen ließ, und das reflectirte Licht durch eine Linse von großer Brennweite zu einem Bild der Spalte auf der durchscheinenden Scale sammelte. Scale und Spalte befanden sich hierbei in einer Entfernung von 2,3<sup>m</sup> vom Magnetspiegel.

Beiderseits von der Thermokette waren je in schicklicher Entfernung zwei Leslie'sche Würfel aufgestellt, welche ihre beruften Seiten derselben zukehrten, und in denen das Wasser durch untergestellte Gaslampen stets im Sieden erhalten wurde. Durch Glas und Kautschuk-Röhren leitete man aus beiden den sich entwickelnden Wasserdampf in große Gefäße mit kaltem Wasser. Die direkte Wirkung der Gasflammen gegen die Thermokette hin war durch Blechschirme ausgeschlossen. Zwischen die Thermokette und die beiden Wärmequellen kamen die verschiedenen Röhren zur Aufnahme der absorbirenden Gase zu stehen, und zwar wurden mit Ausnahme eines einzigen Falles diese Röhren beiderseits von der Thermokette ganz

**symmetrisch angeordnet, so daß von ihnen her keinerlei Ungleichheiten in der Wirkung der gleich weit entfernten Wärmequellen auf die Thermokette entstehen konnten.**

#### **Erste Versuchsreihe.**

**Beiderseits von der Thermokette stellte man je eine innen und außen blanke Messingröhre von 60<sup>cm</sup> Länge und 6<sup>cm</sup> Weite auf, die an ihren Oeffnungen mit dünnen, senkrecht zur Axe gestellten Messingblechscheiben von 12<sup>cm</sup> äusserm Durchmesser versehen waren. Diese Scheiben verkleinerten die Oeffnung selbst nicht, sondern hatten nur die Vermeidung einer direkten Strahlung der Würfel außen an der Röhrenwand hin zur Thermokette statt besonderer Schirme zum Zwecke. Die Enden der Röhren waren sowohl von den Leslie'schen Würfeln als den Trichter-Oeffnungen der Thermokette je um 10<sup>cm</sup> entfernt. Je 15<sup>cm</sup> endlich von den Enden abstehend besaßen diese Röhren noch zwei seitliche Oeffnungen mit Röhrenansätzen zur Zuleitung und Fortführung der Gase.**

**Zu dem Ende verband man nämlich die der Thermokette nähern Seitenöffnungen durch Kautschukschläuche mit zwei Wöhler'schen Trockenröhren, in deren eine mit concentrirter Schwefelsäure getränkte Bimsteinstücke eingefüllt waren, während die Bimsteinstücke der anderen mit destillirtem Wasser getränkt waren. Diese beiden Röhren setzte man anderseits durch ein gabelförmiges Röhrenstück mit einem Kautschukschlauch in Verbindung, der zu einer kleinen, mit dem Fuß zu bewegenden und mit einem Windfang versehenen Compressionspumpe von Kautschuk führte, wie sie bei Löthrohrapparaten verwendet werden. Der Luftstrom, den diese Pumpe gab, verzweigte sich bei dem gabelförmigen Stück in die beiden Röhren, sättigte sich in der einen mit Wasserdampf, während ihm die Schwefelsäure der andern denselben entzog, und führte also der einen Röhre zwischen Thermokette und Wärmequelle feuchte, der andern trockene Luft zu. Damit sich die letztere in den Röhren verbreite und nicht am nähern offe-**

nen Ende rasch entweiche, wurden dann die entferntern Seitenöffnungen beider Röhren durch Kautschukschläuche und ein gabelförmiges Stück untereinander und mit einem zu einer gewöhnlichen Luftpumpe führenden Kautschukschlauch verbunden. Um den Effekt vielen Personen zugleich zeigen zu können, wählte ich die objective Darstellung des Magnetspiegelstandes. Sowie der Magnetspiegel ganz zur Ruhe gekommen war, was stets sehr rasch erfolgte, nachdem das Wasser in den beiden Würfeln in's Sieden gerathen war, und man nun die Pumpen spielen liefs, so erfolgte eine Bewegung des Spaltenbildes auf der Scale um etwa 5, ein Centimeter grofse Scalentheile; auf diesem Stande verblieb dann das Bild so lange, als man die Pumpen arbeiten liefs — was einige Male eine Viertelstunde lang mit ganz kurzen Unterbrechungen fortgesetzt wurde — und kehrte erst nach Aufhören des Luftstroms langsam zum ursprünglichen Stande zurück. Vertauschte man bei den beiden Trockenröhren die zum Apparat führenden Kautschukschläuche, so dafs die feuchte und trockene Luft auf die entgegengesetzten Seiten der Thermokette geführt wurden, so erfolgte auch der Ausschlag des Magnetspiegels nach der entgegengesetzten Seite. Durch momentane Einschaltung eines Metallschirms auf der einen Seite zwischen Röhre und Thermokette konnte man leicht erkennen, dafs die Bewegung des Spaltenbildes auf der Scale resp. des Magnets im Galvanometer *stets eine durch die feuchte Luft vermehrte Absorption der Wärmestrahlen anzeigte*. Bei mehr als zwanzigmaliger Wiederholung dieser Versuche in Gegenwart verschiedener Personen erhielt ich stets mit ganz geringen Abweichungen in der Gröfse der Ausschläge dasselbe Resultat. Die Herren Professoren Valentin und Schwarzenbach hatten überdies noch die Gefälligkeit, den Sinn der Ausschläge des Magnetspiegels zu kontrolliren und bestätigten so die obige Angabe. Die Richtigkeit derselben wurde endlich auch noch dadurch bewiesen, dafs eine Bewegung des Spaltenbildes im gleichen Sinne, aber weit über die Scale hinaus,

erfolgte, als man auf der einen Seite statt der feuchten Luft durch den betreffenden Kautschukschlauch Leuchtgas in die Röhre leitete. Zu verschiedenen Malen wurden dann auch vor Beginn oder am Schluss der Beobachtungen die Leslie'schen Würfel entfernt und nunmehr die Wirkung auf die Thermokette ohne Wärmequelle beobachtet, wenn man die Pumpen in Bewegung setzte. Nur bei starkem Einblasen der Luft erhielt man hierbei eine Bewegung des Spaltenbildes von ungefähr einem Scalentheil, aber im entgegengesetzten Sinne von den vorigen, d. h. so, daß dieselbe eine Erwärmung derjenigen Seite der Thermokette anzeigte, auf welcher die feuchte Luft in die Röhre getrieben wurde. Es ist dies unzweifelhaft die auch von Herrn Magnus beobachtete und von ihm bereits so vortrefflich erklärte Erscheinung, allein es erscheint mir auch anderseits mehr als wahrscheinlich, daß bei seinen Versuchen nach dieser Methode etwas Entsprechendes die Absorption überwog und jenes den Tyndall'schen Angaben entgegengesetzte Resultat zu Stande brachte. Der obige Versuch widerlegt aber auch noch einen andern Einwand, der vielleicht der Tyndall'schen Methode gemacht werden könnte. Man könnte nämlich vermuthen, daß in der die Schwefelsäure enthaltenden Röhre dadurch, daß die hindurchgetriebene feuchte Luft ihren Wasserdampf an die erstere abgibt, in Folge dieser chemischen Action eine Wärmeentwicklung stattfindet und dadurch auch die weiter geführte trockene Luft etwas erwärmt, daß ferner anderseits in der das Wasser enthaltenden Röhre durch den Luftstrom die Verdampfung des letztern beschleunigt und so in Folge der Verdunstungskälte eine merkliche Abkühlung der weiter geführten feuchten Luft eintreten würde, demnach die beobachteten Ausschläge der Galvanometer-Magnete nur eine Folge der niedrigeren Temperatur der feuchten und höheren Temperatur der trockenen Luft wären. Diese gleichen Ausschläge müßten sich dann aber auch ergeben, wenn man das Eintreiben von Luft nach Entfernung der Wärmequellen fortsetzt, was ja in Wirklichkeit nicht der Fall ist.

Um inde-~~sen~~ auch in dieser Hinsicht ganz sicher zu gehen, wurden bei einigen Versuchen die Gase auf ihrem Wege von der Trocken- und Feuchtigkeitsröhre zum Apparate eine längere Strecke durch dünnwandige Metallröhren geleitet, die in ein und dasselbe Wasserbad eingelegt waren; es hatte diess indessen keinerlei Veränderung in den angeführten Resultaten zur Folge. Da bei allen Versuchen der beschriebene Apparat ganz frei auf einem Tische in der Mitte des Zimmers aufgestellt war, so kann endlich auch nicht an störende Reflexionen der Luftströme von seitlichen Schirmen und dergleichen gedacht werden.

Nach diesen mehr qualitativen Versuchen ging ich zu eigentlichen Messungen über.

#### Zweite Versuchsreihe.

Der Apparat war zunächst genau gleich disponirt wie oben angegeben worden ist, nur wurde die Luft an den von der Thermokette entfernteren Seitenöffnungen der Röhren in diese eingeleitet, und die nähern Oeffnungen mit der Luftpumpe verbunden. Durch diese Modification vermied man, wie das Folgende zeigen wird, ganz den störenden Einfluß von Luftströmungen gegen die Enden der Thermokette. Die Beobachtung des Magnetspiegelstandes erfolgte nun mit Fernrohr und Scale und zwar in der Art, daß man denselben jedesmal an der Scale erst ablas, wenn bei fortgesetztem Pumpen der Magnet annähernd zur Ruhe gekommen war. Die Ruhelage des Magnets vor dem Eintreiben der Luft wurde nicht notirt, sondern gleich durch entgegengesetzte Verbindung der Schläuche, wie schon oben erwähnt worden ist, die beiderlei Luft in den Röhren gewechselt und der Ausschlag nach der entgegengesetzten Seite beobachtet. So erhielt ich z. B. folgende Zahlen:

Röhre links	Röhre rechts	Scalen-Ablesung	Differenz.
feuchte Luft	trockene Luft	520 <sup>mm</sup>	
trockene „	feuchte „	410	110 <sup>mm</sup>
feuchte „	trockene „	440	
trockene „	feuchte „	330	110 <sup>mm</sup>

Röhre links	Röhre rechts	Scala - Ablesung	Differenz
feuchte Luft	trockene Luft	490	120 <sup>mm</sup>
trockene "	feuchte "	370	
feuchte "	trockene "	440	100 <sup>mm</sup>
trockene "	feuchte "	340	
Leuchtgas	Zimmerluft	über 1000 <sup>mm</sup>	hinaus
Zimmerluft	Leuchtgas	über 0	hinaus.

Die einzelnen Millimeter wurden hierbei nicht notirt, weil die Magnete nicht ganz zur Ruhe kamen. Eine Erwärmung der rechten Seite der Thermokette hatte einen Ausschlag nach wachsenden Scalentheilen zur Folge. Die Temperatur des Zimmers endlich und also auch der mit Wasserdampf gesättigten Luft war 18° C. Nehmen wir an, daß die in die Röhren einströmende Luft sich ausschliesslich gegen die Seite hinwende, wo die Aufsaugung durch die Luftpumpe geschieht und dort gleich wieder austrete, so wäre die in den Röhren eingeschaltete Schicht feuchter resp. trockener Luft ja bloß 30<sup>cm</sup> dick; es würde somit aus unsern obigen Versuchen folgen, daß bei Ersetzung einer 30<sup>cm</sup> oder 1 Fuß dicken Schicht trockener Luft auf der einen Seite der Thermokette durch bei 18° C. mit Wasserdampf gesättigte Luft, die Wärmewirkung der Wärmequelle von 100° auf das betreffende Ende der Thermokette soweit vermindert wird, daß dieser Verminderung eine Ablenkung der Magnete unsers Galvanometers um 55<sup>mm</sup> der Scale resp. in Anbetracht der oben angegebenen Entfernung der Scale vom Spiegel in runder Zahl um  $\frac{1}{2}^{\circ}$  entspricht.

Um diese Absorption des Wasserdampfs mit derjenigen des Leuchtgases vergleichen zu können, wozu die erwähnten Versuche mit dem letztern nicht dienen können, wurde durch den Hilfsmagneten die Stellung des Magnetsystems so verändert, daß nahezu der Nullpunkt der Scale im Fernrohr erschien, wenn beide Röhren mit Zimmerluft gefüllt waren. Leitete man nun auf der linken Seite Leuchtgas ein und ließe auch nur da die Luftpumpe wirken, so erfolgte ein Ausschlag um 800<sup>mm</sup>, dem also eine Ablenkung von 8° entspricht. Die Ersetzung einer 1 Fuß dicken Schicht ge-



wöhnlicher Zimmerluft auf der einen Seite der Thermokette durch gewöhnliches Leuchtgas (Steinkohlengas) hat also eine  $8^\circ$  Ablenkung der Magnete entsprechende Verminderung der Wärmewirkung zur Folge. Es ist somit die absorbirende Wirkung von feuchter Luft, die bei  $18^\circ$  mit Wasserdampf gesättigt ist, unsern Versuchen zufolge in einer Dicke von 1 Fuß bloß 16 Male geringer als diejenige des Leuchtgases. Selbstverständlich ist diese Zahl nur eine grobe Annäherung, da in solch' beiderseits offenen Röhren von einer ganz bestimmten Länge der eingeschalteten Gasschicht nicht gesprochen werden kann. Nach den Angaben des Herrn Tyndall absorbiert Leuchtgas in einer Schicht von 4 Fuß Dicke 81 Proc. und in einer solchen von 1 Fuß Dicke 61 Proc. der gesammten Strahlung, und es ist daher mit Berücksichtigung der oben angegebenen Absorptionen der feuchten Luft unter gleichen Umständen nach ihm bei einer Schicht von 4 Fuß Dicke die Absorption des Leuchtgases bloß 8, bei einer solchen von 1 Fuß Dicke dagegen 24 Male größer als die der feuchten Luft. Es wäre also die Absorption des Wasserdampfs nach unsern Versuchen verhältnißmäßig noch etwas größer als nach denen des Herrn Tyndall.

Als man auch bei der obigen Anordnung des Apparates die beiden Leslie'schen Würfel entfernte und nunmehr die Pumpen spielen liefs, konnte man keinerlei Ausschlag des Magnetspiegels wahrnehmen. Die Wirkung der Luftströmungen auf die Thermokette war also in der That durch Verlegung des Eintritts an die ferneren Enden der Röhre unmerklich geworden.

Bei einem zweiten gleichen Versuche erhielt man als Mittel aus der Differenz der Scalenablesungen statt 110 bloß 98<sup>mm</sup>. Die Temperatur der Luft war dabei  $16^\circ$  C. und zum Trocknen resp. Sättigen derselben mit Wasserdampf wandte man je 4 U-förmige, mit Glasstücken gefüllte und durch Kautschukschläuche verbundene Röhren an, in den einen vier befand sich im untersten Theile reine concentrirte Schwefelsäure, in den andern destillirtes Wasser.

Die beschriebene Anordnung des Apparats wurde nun bei einem folgenden Versuche in der Art abgeändert, daß man beide Röhren auf der linken Seite der Thermokette mit ihren einen Enden zusammenstossend aufstellte und so eine Röhre von 120<sup>cm</sup> Länge erhielt, bei welcher die seitlichen Oeffnungen in der Nähe der Enden um 90<sup>cm</sup> von einander entfernt waren. Die gegen die Mitte liegenden Seitenöffnungen wurden untereinander durch einen kurzen Kautschukschlauch verbunden. Auf der rechten Seite schob man endlich zwischen die angenäherte Wärmequelle und die Thermokette zur Erzielung einer vollkommenen Neutralisation einen Doppelschirm von Metallblech mehr oder minder ein. Es entspricht also diese Anordnung ganz derjenigen des Herrn Tyndall. Im Uebrigen wurde wieder entsprechend wie oben verfahren, d. h. am fernerem Ende der Röhre trockene oder feuchte Luft eingeleitet, und das nähere Ende an der Thermokette mit der Luftpumpe verbunden. Die Ablesungen an der Scale waren dabei folgende:

Temp.	Luft in der Röhre.	Scalenablesung.	Differenz.
18°	trocken	340 <sup>mm</sup>	230 <sup>mm</sup>
	feucht	570	240
	trocken	330	
	feucht	570	240
	feucht	470	
17°	trocken	280	190
	feucht	460	180

Auch hier hatte eine Erwärmung der rechten Seite der Thermokette einen Ausschlag noch wachsender Zahlen zu Folge, so daß die Vermehrung der Ablenkung um 230<sup>mm</sup>, wenn man links 3 Fufs trockene Luft durch bei 18° mit Wasserdampf gesättigte ersetzte, ebenfalls eine hierdurch vermehrte Absorption der Wärmestrahlen anzeigte.

Gegen alle diese Versuche liefse sich noch der Einwand erheben, daß dabei jeweilen zu beiden Seiten der Thermokette zwischen ihr und den Wärmequellen ver-

schiedenartige Gasschichten eingeschaltet gewesen seien, und daß durch diese an ihren respectiven Grenzen eine verschiedene Quantität Wärme reflektirt worden sei. Um auch einen solchen, allfällig noch störenden Einfluß zu beseitigen, wurde schliesslich noch die folgende Abänderung des Apparats vorgenommen.

#### Dritte Versuchsreihe.

Ausser den beiden genannten Röhren von 60<sup>cm</sup> Länge beiderseits der Thermokette schaltete man bei der neuen Anordnung des Apparats noch zwei andere je 15<sup>cm</sup> lange und im Uebrigen ganz gleich construirte ein, und zwar so, daß links in 10<sup>cm</sup> Distanz von der Trichteröffnung zuerst die längere und dann von dieser wieder durch einen Zwischenraum von 10<sup>cm</sup> getrennt die kürzere zu stehen kam, außerhalb welcher auch wieder in 10<sup>cm</sup> Entfernung der Leslie'sche Würfel sich befand. Rechts dagegen kam zuerst die kleinere und dann die grössere Röhre, während die resp. Distanzen dieselben blieben. Auch die kurzen Röhren hatten je eine Seitenöffnung. Durch Schläuche und gabelförmige Röhren wurden die drei Seitenöffnungen der zwei der Thermokette beiderseits nächsten Röhren — also der langen Links und kurzen Rechts — mit einem einzelnen Schlauche in Verbindung gesetzt, und ebenso die entfernteren Röhren mit einem anderen Schlauche. Auf diese Weise konnte man je dieselbe Luftart in verschieden langen Röhren beiderseits zugleich einleiten. Den Luftstrom lieferte dabei ein grosser, mit Luft gefüllter und durch Gewichte zusammengepresster Kautschuksack; die Trocknung resp. Sättigung mit Wasserdampf erfolgte durch die 4 U-förmigen Röhren mit concentrirter Schwefelsäure resp. destillirtem Wasser.

Bei einem ersten Versuche leitete man abwechselnd die trockene und feuchte Luft bloß in die zwei entferntern Röhren beiderseits, so daß also Rechts je eine um 45<sup>cm</sup> dickere Schicht dieser verschiedenen Luftarten eingeschaltet war. Zur Vergleichung wurde schliesslich auch

Leuchtgas in die Röhren gefüllt. Die Beobachtungen mit Fernrohr und Seale ergaben folgende Gleichgewichtslagen des Magnetspiegels:

Gas in den äußern Röhren.	Scalenablesung.	Differenz.
trockene Luft	390 <sup>mm</sup>	
feuchte „	405	18 <sup>mm</sup>
trockene „	385	15 <sup>mm</sup>
feuchte „	395	15 <sup>mm</sup>
trockene „	375	
Zimmerluft	352	138 <sup>mm</sup>
Leuchtgas	490	

Die Differenzen sind so gebildet, daß man je das Mittel aus zwei Ablesungen für trockene Luft mit der dazwischen liegenden Ablesung für feuchte Luft combinirte. Die Temperatur der Luft war 20° C. Da nun einer Erwärmung der rechten Seite der Thermokette, wo die dickere Gaschicht eingeschaltet war, ein Ausschlag an der Scale nach kleineren Zahlen entsprach, so bestätigen auch diese Versuche eine größere Absorption der feuchten Luft.

Um die Wirkung noch zu steigern, und jedenfalls stets auf beiden Seiten ja dieselbe Luftart gegen die Thermokette einerseits und die Wärmequellen anderseits in Strömung zu erhalten, leitete man bei einem letzten Versuche zugleich trockene Luft in die äußern und feuchte in die beiden innern Röhren, und vertauschte dann wieder diese Zustände. Man erhielt so folgende Resultate:

Äußere Röhren.	Innere Röhren.	Scalenablesung.	Differenz.
trockene Luft	feuchte Luft	550 <sup>mm</sup>	28 <sup>mm</sup>
feuchte „	trockene „	580	
trockene „	feuchte „	555	30 <sup>mm</sup>
feuchte „	trockene „	590	
feuchte „	trockene „	606	
trockene „	feuchte „	584	24 <sup>mm</sup>
feuchte „	trockene „	610	
feuchte „	trockene „	512	
trockene „	feuchte „	491	26 <sup>mm</sup>
feuchte „	trockene „	522	

Aeusere Röhren.	Innere Röhren.	Scalaablesung.	Differenz.
feuchte Luft	trockene Luft	517	
trockene „	feuchte „	493	25 <sup>mm</sup>
feuchte „	trockene „	519	
Leuchtgas	trockene „	738	
trockene Luft	Leuchtgas	320	418 <sup>mm</sup>

Die Temperatur war bei diesen Versuchen 19° C. Es folgt daraus ebenfalls, daß feuchte Luft die dunkeln Wärmestrahlen stärker absorhirt als trockene, und durch Vergleichung der ersten Differenzen mit derjenigen beim letzten Versuche, wo man Leuchtgas mit trockener Luft abwechseln liefs, würde sich unmittelbar ergeben, daß die Ersetzung von einer 45<sup>mm</sup> dicken Schicht trockener Luft durch Leuchtgas, eine etwa 15 Mal so grofse Absorption bedingt als die einer gleich dicken Schicht trockener Luft durch bei 19° mit Wasserdampf gesättigte Luft.

Dieses Resultat ist indessen nur ein angenähertes, und trotz der Uebereinstimmung mit früher erhaltenen damit streng genommen nicht zu vergleichen, weil, wie Herr Tyndall gezeigt hat, bei Leuchtgas die Absorption nicht der Dicke der durchstrahlten Schichten proportional, sondern in den ersten Schichten viel stärker ist als in den spätern.

Von einer theilweisen Ausscheidung des Wasserdampfes oder Nebelbildung und dadurch vermehrten Absorption bei diesen und den früheren Versuchen, kann jedenfalls nicht die Rede seyn. In den Apparat wurde stets Luft, die vom Boden des Zimmers herkam, eingeblasen, so daß also diese jedenfalls eine etwas niedrigere Temperatur als die höher stehenden Röhren hatte, die überdies noch während des Versuchs durch Strahlung erwärmt wurden. Zudem erhielt man, wie schon oben erwähnt, unveränderte Resultate, als man die Gase vor ihrem Eintritt in die Röhren durch ein Wasserbad leitete, das eine etwas niedrigere Temperatur als die Zimmerluft hatte.

Nach dieser letzten Methode habe ich der naturforschenden Gesellschaft in ihrer Sitzung vom 10. Juni objektiv den Unterschied der Absorption trockener und feuchter

Luft, sowie von gewöhnlicher Zimmerluft und von Leuchtgas und Aetherdampf gezeigt. Es hat dieselbe aus den Ausschlägen der Galvanometernadel eine stärkere Absorption der feuchten Luft als der trockenen constatirt.

So kann ich denn schliesslich sagen, daß bei allen meinen Versuchen nach der Tyndall'schen Methode — in Summa wohl über 100 einzelne Beobachtungen — ich nie Ausschläge der Galvanometernadel erhalten habe, die den Angaben des Herrn Tyndall entgegen gewesen wären, daß ferner auch meine Messungen annähernd dasselbe Verhältniß der Absorption feuchter Luft zu derjenigen des Leuchtgases ergeben haben, und daß ich endlich einige Einwände, die man noch gegen die Beweiskraft der Tyndall'schen Versuche hätte machen können, durch einige Abänderungen seiner Versuchsmethode glaube entkräftet zu haben.

Diese volle Bestätigung der Resultate des Herrn Tyndall liefs es mir nur um so wünschenswerther erscheinen, die Absorption der trockenen und feuchten Luft auch nach der Methode des Herrn Magnus zu untersuchen.

## 2. Versuche nach der Magnus'schen Methode.

Das Wesentliche der Methode des Herrn Magnus besteht darin, daß die Thermokette ganz im Innern der zur Aufnahme der Gase bestimmten Röhre sich befindet, und diese letztere durch die Wärmequellen selbst an ihren Enden verschlossen wird. Hierdurch wird ohne Weiteres erreicht, daß die Thermokette beiderseits, sowie auch jede der Wärmequellen stets mit demselben Gase in Berührung stehen, und daß ohne Steinsalz- oder andere durch ihre eigene Absorption störende Verschluss-Platten ganz bestimmt begränzte Gasschichten zwischen die Wärmequellen und die Thermokette eingeschaltet werden können.

Um die Vortheile dieser Methode mit denen der Tyndall'schen wo möglich zu vereinigen, habe ich zunächst eine Blechröhre von etwas über 4 Fuß Länge und 9<sup>cm</sup> Weite anfertigen lassen, die an beiden Enden je durch die

eine Wand würfelförmiger Gefäße aus Zinkblech verschlossen war. Sie dienten zur Aufnahme von Wasser, das durch eingeleiteten Dampf beständig im Sieden erhalten wurde. Um 1 Fuß vom einen Ende entfernt war die obige, von ihrem Fuß losgeschraubte, Thermokette ohne die konischen Reflectoren so eingesetzt, daß sie durch die Poldrähte gehalten frei in der Axe der Röhre lag. Zwischen ihr und dem nähern Ende befand sich ein Diaphragma und eine von aussen drehbare Scheibe, behufs Schwächung der Strahlung der nähern Wärmequelle, gegen die andere Wärmequelle hin waren 4 entsprechende Diaphragmen in ungefähr gleichen Abständen angebracht. Diese Diaphragmen, sowie ein die Röhre bis in die Nähe der Wärmequellen umschließendes Gefäß mit kaltem Wasser sollten bei der Horizontalstellung derselben die Mittheilung der Wärme an die Thermokette durch Strömungen und Leitung verhindern. Das war indessen in Wirklichkeit so wenig der Fall, daß keine auch nur einigermaßen constante Stellung der Galvanometernadel zu erzielen war. Dazu kamen noch die starken Bewegungen der Nadel, wenn man behufs Füllung mit trockener oder feuchter Luft oder mit Leuchtgas die Röhre durch eine seitliche Oeffnung, die mit der Luftpumpe in Verbindung stand, auspumpte oder wieder Gas einströmen ließ.

Zur Vermeidung der Strömungen der erwärmten Luft richtete ich für die weitem Versuche den Apparat noch genauer nach dem des Herrn Magnus ein. Zunächst wurde nämlich die Röhre vertical gestellt, am obern Ende das Siedegefäß aufgesetzt, und der untere Theil in einen großen Zinkkessel mit Wasser getaucht. In der Nähe des Bodens war wieder im Inneren die Thermokette aufgestellt und dabei das nach unten gerichtete Ende frei gelassen, während auf das obere der konische Blechtrichter aufgesetzt war. Diese obere Seite befand sich in der Entfernung von 3 Fuß vom Siedegefäß; 2 Diaphragmen dazwischen verminderten die Strahlung der Seitenwände. Die Seitenöffnung zur Evacuirung und Füllung mit verschiedenen Gasen lag zwischen

dem Siedegefäße und obersten Diaphragma. Das Wasser im Kessel, von welchem selbstverständlich die Poldrätze der Thermokette gehörig isolirt waren, reichte bei den erstern Versuchen bis etwas über das untere, bei den spätern bis in die Nähe der Seitenöffnung, also etwas über das obere Diaphragma.

Die Beobachtungen an diesem Apparat ergaben zunächst auch wieder starke Ausschläge des Magnetspiegels unsers Galvanometers beim Evacuiren und beim Einströmen der Luft und zwar im ersten Falle solche, die eine Abkühlung der obern Seite der Thermokette anzeigten, im letztern entgegengesetzte. Diese Ausschläge waren viel bedeutender als die Gesamtwirkung der Strahlung der obern Wärmequelle von  $100^{\circ}$  auf die Thermokette. Es sind dies die bekannten Wärmewirkungen bei der Compression und Dilatation der Gase, und sie zeigten sich demgemäß auch, wenn das siedende Wasser aus dem obern Gefäße entfernt worden war. Der Einfluß der Compression resp. Dilatation der Luft äußert sich nämlich immer zuerst an der obern Seite der Thermokette, weil sie der Ein- resp. Ausströmungsstelle näher liegt<sup>1)</sup>. Diese Wärmewirkungen mögen wohl mit dazu beigetragen haben, daß ich nie, selbst wenn das Wasser im obern Gefäße 3 Stunden lang hintereinander im Kochen erhalten wurde, einen stationären Zustand der Temperatur, resp. auch nur annähernd constante Lagen des Magnetspiegels erhalten konnte. So war denn auch in Betreff der Absorption feuchter und trockener Luft kein bestimmter Unterschied aus den Beobachtungen zu entnehmen. Und in der That hatte ein solcher auch bei der Unruhe der Magnetnadel nicht erkannt werden können, da sein Effekt bloß einigen Scalentheilen entsprechend gewesen wäre. Als ich nämlich die trockene Luft durch Leuchtgas ersetzte, hatte dies bloß eine Verminderung des bei der erstern eingetretenen Ausschlags des Magnetspiegels um etwa 40 Scalentheile zur

1). Die Wärmewirkung der Compression und Dilatation war in unserm Falle so kräftig und constant, daß ich zur Demonstration desselben in Vorlesungen einen nach diesem Princip eingerichteten Apparat am vortheilhaftesten gefunden habe.



Folge. Um so auffallender erschien es mir, daß selbst bei noch so langem Zuwarten nach dem Einlassen der Luft oder dem Evacuiren bis zu einem Druck von  $16^{\text{mm}}$  doch stets im letztern Fall der durch die Strahlung der Wärmequelle bedingte Ausschlag um 100 bis 200 Scalentheile oder Millimeter größer war als im erstern. Da nun jedenfalls der Unterschied der Absorption stark verdünnter und dichter Luft diese bedeutende Differenz der Ausschläge nicht bedingt haben kann, so sind wohl auch bei diesen Versuchen Leitung und Strömungen noch nicht ganz ausgeschlossen gewesen. Man nimmt zwar gewöhnlich an, daß bei der Erwärmung von oben, wie beim vorliegenden Apparat, keine Strömungen der erwärmten Luft mehr eintreten können, doch scheint mir dies nicht ganz richtig. Die Röhrenwand wird in der Nähe der Wärmequelle sowohl durch Leitung als durch Wirkung der Strahlung, selbst wenn sie außen von Wasser beständig abgekühlt wird, doch noch und nach eine höhere Temperatur wenigstens auf der Innenseite annehmen; die höhere Temperatur theilt sie bald der angrenzenden Luft mit, die dann als specifisch leichter sofort emporsteigt und anderer Platz macht, und dies geht so lange fort, bis die betreffende Horizontalschicht der Luft dieselbe Temperatur hat, wie die Wandung. So wie aber dies geschehen ist, so kann auch die Temperatur der Röhrenwand in dieser Höhe wieder etwas steigen oder es wird dieselbe Temperatur an einer etwas tiefern Stelle eintreten, und so kann sich nach und nach die Wärme unter dem Einfluß der Röhrenwandung auch hier mehr durch mechanische Strömungen der erwärmten Luft als durch eigentliche Leitung der letztern von Schicht zu Schicht nach unten fortpflanzen.

Die geringe Empfindlichkeit einerseits und die erwähnten Strömungen anderseits haben mich bewogen, die Versuche nach der Magnus'schen Methode schließlic aufzugeben.

Wenn daher auch die letztere Methode der Untersuchung der Absorption in der Hand eines so gewandten Experimentators wie des Herrn Magnus geeignet seyn dürfte, abso-

late Werthe mit großer Sicherheit zu bestimmen, so glaube ich meinen Erfahrungen zufolge hinsichtlich der leichtern Erzielung mehr qualitativer Resultate, sowie in Bezug auf Empfindlichkeit unstreitig der Tyndall'schen Methode den Vorzug geben zu müssen. Wegen dieser größern Empfindlichkeit hauptsächlich halte ich denn auch, trotz der negativen Resultate nach der Methode des Herrn Magnus, eine höhere Absorption der feuchten Luft als der trockenen durch die Versuche nach der Tyndall'schen Methode als sicher erwiesen und bin der Ansicht, daß die Meteorologie ohne Zaudern diese neue Thatsache als Erklärungsprincip für manche bis dahin mehr oder minder räthselhafte Erscheinung verwerthen könne. Es scheint mir nur wünschenswerth, den relativen Werth dieser beiderlei Absorptionen noch genauer zu bestimmen.

#### Nachschrift.

Nachdem Vorstehendes bereits zum Drucke abgeliefert war, habe ich das Aprilheft von Poggendorff's Annalen erhalten, worin Herr Magnus in einer Abhandlung »Ueber den Einfluß der Absorption der Wärme auf die Bildung des Thaus« die obige Streitfrage über die Absorption der trockenen und feuchten Luft dadurch zu entscheiden sucht, daß er gestützt auf die Gleichheit des Verhältnisses zwischen dem Ausstrahlungs- und Absorptionsvermögen bei allen Körpern das Ausstrahlungsvermögen erhitzter trockener und feuchter Luft experimentell vergleicht. Aus dieser Vergleichung ergab sich, daß Luft, die bei gewöhnlicher Temperatur ( $15^{\circ}$  C.) mit Wasserdampf gesättigt war, bei einer Temperatur von etwa  $200^{\circ}$  C. bloß 2 bis 3 Mal und solche, die durch Wasser von  $60$  bis  $80^{\circ}$  C. gestrichen war, bloß 6—7 Male so viel Wärme austrahlte, als trockene Luft, daß dagegen trockene Kohlensäure und gewöhnliches Leuchtgas 30—40 Male so stark strahlten, als trockene Luft.

Ich halte dafür, daß durch diese Versuche die schwebende Streitfrage nicht nur nicht gelöst, sondern eher noch verwickelter geworden sey. Zunächst stehen die Resultate derselben wieder in Widerspruch mit den Angaben des

Herrn Frankland in London, der schon früher mit einem ähnlichen Apparat eine sehr starke Ausstrahlung des erhitzten Wasserdampfs gegenüber der trockenen Luft beobachtet haben will. Nimmt man aber auch mit Herrn Magnus an, daß hierbei Nebel entstanden sey und dieser vorzüglich die vermehrte Strahlung des Wasserdampfs bedingt habe, so zeigt sich doch gegenüber den Resultaten der Tyndall'schen Versuche und der meinigen noch eine andere eigenthümliche Differenz. Einerseits folgt nämlich aus den Versuchen des Herrn Tyndall, daß bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasserdampf gesättigte Luft 30 bis 40 Male stärker die Wärme absorbire als trockene Luft, während die letztere nach Herrn Magnus nur 2—3 Male weniger Wärme ausstrahlen soll als die erstere, anderseits dagegen ergeben die Messungen des Herrn Tyndall und die meinigen in ziemlicher Uebereinstimmung für das gewöhnliche Leuchtgas eine 16 Mal stärkere Absorption als für feuchte Luft, und sehr nahe dieselbe Zahl ergiebt sich aus den oben angegebenen Beobachtungsergebnissen des Herrn Magnus für das Verhältniß dieser beiden Gase. Endlich ist zu bemerken, daß überhaupt solche Ausstrahlungsversuche ohne Weiteres nicht geeignet sind, die vorliegende Streitfrage bestimmt zu entscheiden. Während nämlich die trockene und die feuchte Luft bei den Ausstrahlungsversuchen des Herrn Magnus eine Temperatur von circa  $200^{\circ}$  gehabt haben, wurden die Untersuchungen über deren Absorption bei gewöhnlicher Temperatur ( $15^{\circ}$  C.) angestellt. Der Satz aber, daß das Verhältniß zwischen dem Ausstrahlungsvermögen und Absorptionsvermögen für alle Körper dasselbe sey, gilt nur für eine gleiche Temperatur dieser Körper bei der Ausstrahlung und Absorption. Es ist also denkbar, daß die Absorption resp. Ausstrahlung der trocknen und der feuchten Luft für dunkle Wärmestrahlen bei gewöhnlicher Temperatur zwar sehr verschieden, dagegen bei einer Temperatur von  $200^{\circ}$  nahezu gleich seyn könnte.

Bern, den 14. Juni 1866.

**V. Ueber den Einfluss des Ventils auf den Batteriestrom; von K. W. Knochenhauer.**

---

**Z**ur Untersuchung der durch das Gaugain'sche Ventil im Batteriestrom veranlassten Erscheinungen wurden von mir drei Arten Ventile angewandt. Das erste war ein Doppelventil nach Feddersen; der Strom trat in die Mitte eines Glascylinders ein und theilte sich nach beiden Seiten, indem er entweder von einer 6" grossen Messingscheibe auf eine um 1" entfernte, mit Glas umkleidete Platinspitze überging, oder von einer eben solchen Spitze auf eine Scheibe; den Luftdruck im Cylinder bestimmte ein mit ihm verbundenes Differentialbarometer. Im Nebenstrom wurde nur eine Seite des Ventils benutzt. Die zweite Art war das von Geissler construirte luftleere Ventil, das, wie schon früher bemerkt worden ist, nur beim Uebergang des Stroms von Spitze zu Fläche wirkt. Als dritte Art war ein 6" hoher und gegen 2" weiter Glascylinder unten verengt und mit einem Hahn geschlossen, oben abgeschliffen und mit einer Metallscheibe luftdicht bedeckt; die mit Glas umschmolzene Spitze war im untern Theil des Cylinders, die Fläche befand sich an einem Messingstiel von etwa 3' Länge und konnte in einer Stopfbüchse auf und nieder geschraubt werden. Ein kleines 2' langes oben am Glase befestigtes Differentialbarometer diente zur Bestimmung des Luftdruckes. Als hier die Fläche zuerst aus einer Kugel (10" Durchm.) bestand, wurde der Galvanometerspiegel im Zweigstrom nicht bedeutend abgelenkt, am stärksten bei etwa 3" Distanz zwischen Kugel und Spitze; eine nach der Spitze ausgehöhlte Scheibe wirkte besser, besonders bei geringer Distanz und einer grössern Batterie; am meisten genügte eine Messingscheibe von 18" Durchm., die auf 1" eingestellt wurde, ob schon eine veränderte Einstellung keinen bedeutenden Unterschied angab.

Die Vergleichung der Ventile <sup>1)</sup> lehrte, daß unter verschiedenen Umständen jedes derselben seine Vorzüge und seine Mängel hat.

Das in zwei Zweige eingeschaltete Doppelventil lenkte den Spiegel ziemlich bedeutend ab, leistete aber weniger, wenn der Widerstand im Stamm oder in den Zweigen größer wurde. Zur Beurtheilung der beiden andern Ventile will ich einige Reihen mittheilen. Bei der Stromtheilung wurde das Geißler'sche Ventil abwechselnd in Zweig I, welcher das Galvanometer enthielt, und in Zweig II so gestellt, daß der Strom von der Batterie aus von der Spitze auf die Fläche ging (G. Sp.). Der Spiegel wurde in der bekannten Weise abgelenkt und außerdem senkrecht gegen seine Fläche im Sinne der Ablenkung magnetisirt; er erhielt dadurch veränderte Einstellungen, deren Differenz unter *D* in Scalentheilen (Millim.) angegeben ist. Das andere Ventil mit der Scheibe von 18" Durchm. stand in der ersten Reihe in Zw. I, in der zweiten in Zw. II, und der Strom ging abwechselnd von der Spitze zur Fläche (Sp.) und von der Fläche zur Spitze (Fl.); die hierbei beobachtete Differenz der Spiegeleinstellungen ist wieder in Scalentheilen unter *D* verzeichnet. Die Rollen des Galvanometers waren so verbunden, daß sich der Strom über beide theilte (Galv.  $\frac{1}{2}$  gl.); dies entspricht einer Rolle allein, doch ist die äquivalente Länge geringer <sup>2)</sup>. Die Zweige selbst bestanden außer dem Galvanometer meist aus Kupferdrahtspiralen in der angegebenen äquivalenten Gesamtlänge. In Reihe 1. und 2 waren sie annähernd gleich lang, in Reihe 3 soweit als möglich ungleich. Den Stamm bildeten 18' Kupferdraht (K.), incl. Funkenmesser, und er wurde sowohl durch eine Kupferdrahtspirale von 155' äquiv. Länge, als durch die Platinspirale G (5' von

1.) Bei der ersten und dritten Art wurde die Luft bis auf 2" Druck entfernt.

2.) Die Ablenkungen im einfachen Strom kann man aus der Abhandlung Ann. Bd. 126 S. 229. entnehmen, die Entfernung des Spiegels von der Scale war wie dort = 2<sup>m</sup>,123.

0",0596 Durchm.) verlängert. Diefes giebt die Columnne unter Stamm an, wo — den unveränderten Stamm bezeichnet. Waren die Ablenkungen des Spiegels in den einzelnen Beobachtungen nahe gleich, so ist das Mittel in die Tabellen eingetragen; waren sie zu ungleich, so habe ich die kleinste und die größte beobachtete Zahl angemerkt.

Reihe 1. Zw. I = 273',8 incl. Galv.  $\frac{1}{2}$  gl. Zw. II = 269',6.

Batt.	Lad.	Stamm	G. Sp. in I	G. Sp. in II	D.	Sp. in I	Fl. in I	D.
1 Fl.	40	—	— 102	+ 118	13	— 77	+ 62	10
"	"	C	— 3	+ 4; 53	6	— 17	+ 10	4
"	"	155'	— 28; 103	+ 111	9	— 90	+ 79	6
"	"	155' + C	— 0; 3	+ 10	2	— 13	+ 6; 23	3
"	32	—	— 96	+ 93	10	— 71	+ 62	7
"	"	C	— 1	+ 7	2	— 15	+ 11	4
"	24	—	— 12; 69	+ 27	6	— 52	+ 50	3
"	16	—	— 0; 3	+ 2; 7	—	— 31	+ 24	3
2 Fl.	32	—	— 150	+ 161	15	— 106	+ 104	11
"	"	C	— 0; 9	+ 10	5	— 11	+ 7	4
"	24	—	— 100	+ 98	11	— 84	+ 80	8
"	16	—	— 10	+ 11	?	— 53	+ 50	6

Reihe 2. Zw. I = 102',1 incl. Galv.  $\frac{1}{2}$  gl. Zw. = 100',6.

Batt.	Lad.	Stamm	G. Sp. in II <sup>1)</sup>	D	Sp. in II	Fl. in II	D
1 Fl.	40	—	+ 110	25	+ 98	— 37	18
"	"	C	+ 47	17	+ 7	+ 5	—
"	32	—	+ 100	24	+ 79	+; —	—
"	"	C	+ 49	16	+ 6	+ 4	—

In der zweiten Reihe lenkt G. Sp. den Spiegel verhältnißmäßig stärker ab, wenn C in den Stamm eingeschaltet ist; auch ist die Differenz C beträchtlicher. Eine vollständigere Reihe mit diesem Ventil hatte ich schon früher ausgeführt, in der die Zweige noch etwas kürzer und zur Beseitigung der zu großen Ablenkungen die Galvanometerrollen in der Weise verbunden waren, daß die Theilströme durch sie in entgegengesetzter Richtung gingen, nur war  $R_2$  von  $R_1$  um 30<sup>mm</sup> entfernt (Galv.  $\frac{1}{2}$  entg. 30<sup>mm</sup>). Im einfachen Schließungsbogen gab das so vorgerichtete

1) G. Sp. stand in Zw. II und nur zu einer Beobachtung in Zw. I, um D angeben zu können.

Instrument einen Ausschlag  $= +3,0$  statt  $+10,8$ , bei Galv.  $\frac{1}{2}$  gl. G. Sp. stand in Zw. II.

	Ladung	40	32	24	16
1 Fl. Stamm	—	+ 68	64	33	5
" <i>C</i>		+ 60	33	9	1
2 Fl.      "	—	+ 79	79	59	12
" <i>C</i>		+ 49	64	18	1

Ob die hier zum Theil viel größeren Zahlen bei *C* im Stamm nur zufällig sind, läßt sich schwer entscheiden; da unmerkliche Aenderungen auf die Ventile einwirken. Als z. B. bei sehr langen Zweigen, welche beide zugleich den Thermometerdraht *V* enthielten, die Theilströme über das Doppelventil gingen, erhielt ich im Mittel aus vier übereinstimmenden Beobachtungen (Sp. und Fl. nach Zweig I benannt) Sp. — 29 Fl. + 40, und am andern Tage, ohne daß am Apparat irgend etwas geändert war, Sp. — 54 Fl. + 70.

In der dritten Reihe bildete das Ventil allein den einen Zweig und der andere, in dem das Galvanometer stand, war sehr lang. Die Differenz *D* wurde für G. Sp. dadurch bestimmt, daß der durch Zw. I gehende Strom erst wie gewöhnlich, dann in umgekehrter Richtung durch das Galvanometer geleitet wurde.

Reihe 3. Zw. I = 275',8 incl. Galv.  $\frac{1}{2}$  gl. Zw. II Ventil.

Batt.	Lad.	Stamm	G. Sp.	D	Sp.	Fl.	D
1 Fl.	32	—	+ 30	2	+ 21	— 1	0
"	"	<i>C</i>	+ 2	0	+ 1	+ 0,5	0
"	"	155'	+ 130	4	+ 101	— 67	1
"	"	155' + <i>C</i>	+ 6	0	+ 34	— 11	1
2 Fl.	32	—	+ 38	2	+ 18	— 2	1
"	"	<i>C</i>	+ 16	1	+ 6	+ 1	0
"	"	155'	+ 191	4	+ 163	— 109	2
"	"	155' + <i>C</i>	+ 9	0	+ 41	— 2	0

Die Verlängerung des Stammes steigert die Wirksamkeit beider Ventile. Der Spiegel wird wenig magnetisirt.

In den beiden folgenden Reihen, wo das Ventil in den Nebenstrom eingesetzt wurde, enthielt der Hauptdraht außer

17' K, die flache Spirale  $N^1$ ); zu ihr parallel stand die gleich große Spirale  $M$ , geschlossen durch einen Bügel von 107',1 incl. Galv.  $\frac{1}{2}$  gl.; sie war von  $N$  in Reihe 4 nur durch eine Glastafel getrennt und wurde in Reihe 5 nach und nach weiter abgerückt. In dieser letzteren Reihe blieb der Nebendraht unverändert, in der andern wurde er ebenso wie der Hauptdraht verlängert. Die Differenz  $D$  wurde bei G. Sp., welche die Richtung des Nebenstroms von Sp. zu Fl. leitete, wie vorher durch die im Galvanometer veränderte Stromrichtung bestimmt.

Reihe 4. Nebenstrom. 1 Fl. Lad. 40.

Hauptdr.	Nebendr.	G. Sp.	D	Sp.	Fl.	D
—	—	— 109	20	— 94	+ 49	10
$C$	—	— 2	11	— 27	+ 10	7
155'	—	— 29; 90	11	—	—	—
155' + $C$	—	— 4; 49	10	—	—	—
326'	—	unsicher <sup>2</sup> )	—	— 101	+ 94	10
326' + $C$	—	—	—	— 32	+ 10	8
—	155'	— 75	10	— 76	+ 70	8
$C$	—	— 3	7	— 19	+ 11	4
—	481'	— 34	4	— 46	+ 40	2
$C$	—	— 31	4	— 10	+ 6	1
—	769' <sup>3</sup> )	— 35	7	— 65	+ 60	5
$C$	—	— 40	5	— 13	+ 8	3

Reihe 5. Nebenstrom. 1 Fl. Lad. 40.

Distanz der Sp.	Hauptdr.	G. Sp.	Sp.	Fl.
6'''	—	— 100	— 90	+ 74
—	$C$	— 44	— 23	+ 6
12'''	—	— 121	— 100	+ 74
—	$C$	— 55	— 21	+ 6
18'''	—	— 103	— 82	+ 14; 55
—	$C$	— 71	— 18	+ 3
24'''	—	— 75	— 69	+ 0; 58
—	$C$	— 45	— 9	— 2

1) 40' K. in  $12\frac{1}{2}$  Windungen.

2) Die Ablenkung des Spiegels entsprach zum Theil, besonders bei + Richtung durch das Galvanometer einem Uebergang von Fl. zu Sp.

3) Galv.  $\frac{1}{2}$  gl. war in Galv. 1, 2 gl., d. h. mit hinter einander verbundenen Rollen umgeformt.



Aus den mitgetheilten Reihen wird man zur Genüge erkennen, wie verschieden die Wirksamkeit der Ventile unter sonst gleichen Umständen ist, und wie jedes einen gerade ihm angemessenen Funkenübergang erfordert, um den Spiegel bedeutend abzulenken. Dafs hierbei kleine Störungen von bedeutendem Einflufs sind, lehren die ungleichen Zahlen <sup>1)</sup> bei demselben Versuche, ebenso die zum Theil regelwidrigen Ablenkungen des Spiegels. Schlägt der Funke über zwei Spitzen in der Luft, so ist nicht nur ihre Distanz für verschiedene Ladungen zu beachten, sondern bei derselben Ladung und derselben Stellung der Spitzen entstehen oft die verschiedensten Zahlen; so variirte einmal bei sehr langen Zweigen der Ausschlag des Spiegels zwischen 5 und 175.

Dafs der Spiegel nicht durch den Strom magnetisirt wird, welcher ihn ablenkt, ist aus diesen Reihen zunächst mit Sicherheit abzunehmen. Die Differenz der Einstellungen richtet sich nicht nach der Gröfse der Ablenkungen; so beträgt in Reihe 4 (zweite Beobachtung) unter G. Sp., wo der Spiegel nur um zwei Scalentheile abgelenkt wird, die Differenz sogar 11. Merkwürdig ist in diesem Fall der Gang des Spiegels. Hat er sich z. B. durch die Stromrichtung, welche  $+2$  giebt, nach  $-$  gestellt, und man macht die erste Beobachtung mit veränderter Richtung, die ihn um  $-2$  ablenkt, so steht er einen Moment still oder geht ein klein wenig nach  $-$ , dann erst schlägt er etwa 20 Scalentheile nach  $+$  aus, um sich auf  $+11$  fest einzustellen.

Durchgehend weichen die Differenzen in Reihe 3 und 4 von einander ab. Um diefs noch deutlicher hervorzuheben, wurde in Reihe 3, während der Stamm um 155' verlängert war, Zw. I aus Galv. 1, 2 gl.  $+8'$  K. gebildet und in Reihe 4 dieser Zweig bei unverlängertem Hauptdraht zum schließenden Bügel der Spirale *M* angewandt. Als Ventil

1) In diesem Fall kann man aus der Form des Funkens im Ventil abnehmen, ob der Spiegel wenig oder stark abgelenkt wird; im ersten Fall geht der Funke wie ein Strich über, im andern breitet er sich aus.

diente das mit der Scheibe von 18" Durchm.; bei jedem Stande wurde die Differenz durch Umkehrung der Stromrichtung bestimmt. Diefs gab nach Reihe 3 Fl. — 153 D. 5, Sp. +216 D. 5, nach Reihe 4 Fl. +127 D. 16, Sp. — 133 D. 17. Ueberdiefs habe ich bei den viel bedeutendern und ebenfalls entgegengesetzten Ablenkungen des Spiegels durch den Strom des Thermo-Elements niemals eine Magnetisirung des Spiegels bemerkt.

Es fragt sich jetzt, woher der den Spiegel ablenkende Strom entsteht. Nach Feddersen's Erklärung soll bei einem verzweigten Schließungsbogen der alternirende Batteriestrom durch die Wirkung des Ventils über den einen Zweig vorherrschend in positiver, über den andern vorherrschend in negativer Richtung gehen. Um diese Ansicht zu prüfen, schaltete ich in einen Stamm von 24' K. zwei Zweige ein, von denen jeder eine Galvanometerrolle, eine der beiden flachen Spiralen ( $M$ ,  $N$ ) und 6' K. enthielt; die Zweigströme gingen durch die Rollen in entgegengesetzter Richtung ( $R_1$  in Zw. I, nach dem die Stellung des Ventils benannt wird) und durch die Spiralen erst in entgegengesetzter, dann in gleicher Richtung. Zwischen diesen Spiralen, die um 12" von einander entfernt waren, stand die flache Spirale  $P^1$ ) geschlossen durch Thermometer  $V$  und 1',7 K. In dieser Stellung inducirt eine Spirale den 1,8 fachen Nebenstrom. Die Batterie bestand aus 1 Fl. Lad. 40 und als Ventil diente das Doppelventil. Gehen also in Folge des Ventils durch die Zweige vorherrschend entgegengesetzte Ströme, so muß nicht nur der Spiegel stärker abgelenkt werden, sondern es muß auch sowohl bei entgegengesetzter Richtung der Spiralwindungen (Sp. entg.) als bei gleicher (Sp. gl.) ein starker Nebenstrom in Therm.  $V$  entstehen, da die entgegengesetzten Ströme nicht zu gleicher Zeit in die Zweige eintreten. Fehlt das Ventil, d. h. sind die Zweige metallisch verbunden, so wird der Spiegel still stehen und Therm.  $V$  für Sp. entg. keine, für Sp. gl. eine bedeutende Erwärmung

1) 11' K. in  $3\frac{1}{2}$  Windungen.

anzeigen. Der Versuch gab im Mittel aus je 6, an beiden Instrumenten gleichzeitig angestellten Beobachtungen

Ohne Ventil	Sp. entg.	Galv.	0	Therm.	0
	Sp. gl.	"	0	"	25,8
Mit Ventil	Sp. entg.	Fl.	" + 75	} D.	" 0,23
	Sp.	"	" - 67		" 0,17
	Sp. gl.	Fl.	" + 21	} D.	" 22,8
	Sp.	"	" - 22		" 23,0

Bis auf die geringen Erwärmungen 0,17 und 0,23, die noch näher in Untersuchung zu ziehen sind, giebt diese Reihe keine Bestätigung der erwähnten Ansicht <sup>1)</sup>).

Eine ähnliche Reihe, wo jedoch in Zw. I allein eine Galvanometerrolle, in Zw. II dafür Spiralen von nahe gleicher aequiv. Länge waren, lieferte mit dem Geißler'schen Ventil und mit 1 Fl. Lad. 32

Sp. entg.	G. Sp. in I	Galv.	— 66	} D.	Therm.	0,8
"	" II	"	+ 105		"	0,7
Sp. gl.	" I	"	— 105	} D.	"	13,1
"	" II	"	+ 97		"	13,7

Um zunächst zu sehen, welcher Art die hier etwas größern Erwärmungen 0,8 und 0,7 sind, wurden die Zweige ganz gleich lang gemacht und in Zw. I Galv.  $\frac{1}{2}$  entg. 30<sup>mm</sup> angewandt. Zur Prüfung der Zweige war die Verbindung erst metallisch; das Thermometer gab bei Sp. entg. 0, und als der Stammstrom zuerst in der dem Nebenstrom, der von Sp. *M* in Zw. II inducirt wird, gleichen Richtung, dann in der entgegengesetzten zu gleicher Zeit durch das Thermometer geleitet wurde, in beiden Fällen 10,2, ein sicheres Zeichen, daß beide Spiralen einen gleich starken Nebenstrom inducirten. Als nun G. Sp. in Zw. I stand, ergab sich Galv. — 27 Therm. 0,95; darauf als der Stammstrom zum Nebenstrom der Spirale *M* gleichgerichtet durch das Thermometer ging, Galv. — 27 Therm. 9,25, und als der Stammstrom entgegengesetzt lief, Galv. — 26 Therm. 8,31, überall im Mittel aus sechs Beobachtungen. Die Erwär-

1) Die gegen 25,8 kleinern Zahlen 22,8 und 23,0 erklären sich genügend durch den Widerstand, den das Ventil verursacht.

nung kommt also von einem etwas stärkern Strom in Zw. II, der jedoch nicht wie ein gewöhnlicher Strom ausfällt. Denn als bei metallischer Verbindung Zw. II etwas verkürzt war, wonach durch ihn ein etwas stärkerer Stromtheil ging, und das Thermometer in Folge davon 0,7 anzeigte, brachte der wie vorher geleitete Staminstrom die viel mehr von einander abweichenden Zahlen 13,0 und 7,4 hervor.

Ueber den kleinen Ueberschuss an Stromstärke in dem einen Zweige gewähren die Beobachtungen in vollständig getrennten Zweigen einen bestimmten Aufschluss. Zw. I enthielt Galv. I, 2 gl. + 4' K. + Therm. V (aequiv. Länge = 390',5), Zw. II Kupferdrathspiralen und Therm. V (abwechselnd durch das Gestell ersetzt) in 394',0 aeq. Länge, und der Stamm bestand aus 18' K. 2 Fl. Lad. 40 gaben bei metallischer Verbindung die Erwärmungen  $\vartheta'$  (in Zw. I) = 10,4,  $\vartheta''$  (in Zw. II) = 10,2; darauf mit dem Doppelventil

Sp. in I und Fl. in II Galv. — 57  $\vartheta' = 9,07$   $\vartheta'' = 8,93$   
 Fl. in I » Sp. in II » + 70  $\vartheta' = 9,17$   $\vartheta'' = 9,00$ .

Man erhält keinen merkbaren Unterschied gegen die metallische Verbindung, nur eine Schwächung der Theilstrome durch vermehrten Widerstand.

Zur Benutzung der beiden andern Ventile wurden in den vorigen Stamm zwei gleich lange Zweige von 275',2 äq. Länge (in Zw. I Galv.  $\frac{1}{2}$  gl.) eingeschaltet, wo bei metallischer Verbindung und einer Batterie von 2 Fl. Lad. 32  $\vartheta' = \vartheta'' = 9,0$  war. Mit den Ventilen erhielt ich unter gleichzeitiger Beobachtung beider Instrumente

				Diff. d.
				Erw.
G. Sp. in I Galv. — 58 $\vartheta''$	} 9,15	Galv. — 58 $\vartheta'$	} 8,45	0,70
» » II » + 58 $\vartheta'$		» + 62 $\vartheta''$		
Sp. in I Galv. — 38 $\vartheta''$	} 7,97	Galv. — 42 $\vartheta'$	} 7,55	0,42
» » II » + 51 $\vartheta'$		» + 48 $\vartheta''$		
Fl. in I Galv. + 42 $\vartheta''$	} 8,03	Galv. + 42 $\vartheta'$	} 7,77	0,26
» » II » — 32 $\vartheta'$		» — 33 $\vartheta''$		
G. Sp. in II				
und Fl. in I » + 62 $\vartheta' = 8,12$		» + 61 $\vartheta'' = 7,92$		0,20

Es kann nach diesen Versuchen keinem Zweifel unterliegen, daß die etwas größere Stromstärke in dem Zweige, welcher das Ventil nicht enthält, durch einen sehr kurze Zeit andauernden Uebergang des ganzen Stroms über diesen metallisch verbundenen Zweig entsteht, ehe noch der Funke über die Lücke im Ventil schlägt<sup>1)</sup>. Die verschiedenen Ventile selbst ihre Stellung nach Sp. und Fl. bedingen eine etwas ungleiche Zeitdauer. Die letzte Anordnung, wo zwei Lücken waren, bestätigt die Erklärung; der Funke sprang erst über Fl., dann über G. Sp. Ebenso bestätigt sie das Doppelventil, wo beide Funken zu nahe gleicher Zeit hervorbrechen.

Man nimmt den Hergang ebenso genau wahr, wenn man nach Reihe 3 den einen Zweig auf das Ventil allein beschränkt und den andern sehr lang macht; dann sollte durch den letzten Zweig fast gar kein Strom gehen, wenn nicht vor dem über die Lücke schlagenden Funken schon ein Theilchen des ganzen Stromes überginge, je nach den Ventilen ein kleineres oder größeres. Als Zw. II, wie gesagt, nur das Ventil, Zw. I incl. Galv.  $\frac{1}{2}$  entg. 30<sup>mm</sup> und Therm. V Spiralen von 723' äq. Länge enthielt und der Stamm 501' lang war, fand sich Lad. 32.

- 1) Als ich zuerst ohne Galvanometer mit dem Doppelventil, das damals einen Zwischenraum zwischen Fläche und Spitze von 12''' hatte, in der oben S. 84 angegebenen Weise den Versuch anstellte und fast keine Erwärmung bei Sp. entg. erhielt, ließ ich in das Ventil mehr Luft ein; bei 4" Druck wurde die Erwärmung merklich, doch, wie noch etwas Luft hinzukam, ging der Strom nur noch einseitig von der Spitze zur Fläche. Kurz zuvor war also der Uebergang von Fläche zur Spitze schon so erschwert, daß er erst später während der Entladung eintrat. Ein anderes schönes Beispiel von einem verspäteten Funkenübergang kann ich aus Feddersen's Beobachtungen mittheilen. Bei einem der Ann. Bd. 127 S. 596 unter No. 6 mitgetheilten Versuche schlug ein heller Funke von Glied 1 auf den von Glied 6 zu 7 führenden Draht, doch blieb der photographische Abdruck ungestört, übereinstimmend mit den andern für alle 8 Glieder. Der Funke war also erst nach der Zeit des photographischen Abdrucks übergesprungen.

	mit 1 Fl.				mit 2 Fl.			
Fl.	Galv.	— 18	Therm.	0,9	Galv.	— 29	Therm.	1,8
Sp.	»	+ 22	»	1,2	»	+ 30	»	2,0
G. Sp.	»	+ 26	»	2,3	»	+ 40	»	4,2
Kug. $\frac{1}{2}$ ''' Dist.	»	+ 1; 15	»	0; 3,8	»	+ 8; 32	»	0; 5,4.

Der über Zw. I gehende Strom richtet sich nicht nach den Angaben des Galvanometers, steht aber ganz in demselben Verhältniß, wie bei gleich langen Zweigen die Ventile den Uebergang des Funkens erschweren. Die in Zw. II eingeschalteten Kugeln von 10''' Durchm. in  $\frac{1}{2}$ ''' Distanz zeigen, daß hier der Funke bald früher bald später überspringt. Geht er unmittelbar über, so ist Galv. 0 Therm. 0; erfolgt er etwas später, so schlägt der Galvanometerspiegel aus. Gleichzeitige Beobachtungen beider Instrumente gaben,

Galv.	+ 15	+ 25	+ 33	+ 45
Therm	0,3	0,3	6,0	4,4

Das Thermometer zeigt also nur eine unbedeutende Abänderung der Stromtheilung durch das Ventil an, die sich beim Doppelventil kaum bemerken läßt. Hiermit stimmen die Beobachtungen am Dynamometer vollkommen überein. Als die Zweige aus je einer Spirale des Dynamometers, einer Galvanometerrolle und 5' K. gebildet waren, wobei die Ströme durch die Spiralen und die Rollen in entgegengesetzter Richtung verliefen, der Stamm aus 20' K. bestand und die Batterie aus 2 Fl. Lad. 40, war bei metallischer Verbindung Galv. 0 Dyn. + 7,2, dann nach Einsetzung des Doppelventils (Stellung nach Zw. I benannt), wodurch der Widerstand vermehrt wurde

Sp.	Galv.	— 104	Dyn.	+ 6,5
Fl.	»	+ 109	»	+ 6,4

Blieben die Galvanometerrollen fort, so betrug der Ausschlag des Dynamometers in beiden Fällen + 13,0. Es wurde noch die eine Spirale des Dynamometers in den Stamm versetzt, die andere in Zw. II, vertreten in Zw. I durch eine andere Spirale. Da die Galvanometerrollen wieder eingeschaltet waren, so gab die Beobachtung

Met. Verb.	Galv.	0	Dyn. + 15,2
Sp.	»	— 116	» + 12,1
Fl.	»	+ 50	» + 12,2

Die Untersuchung des Nebenstroms klärt die Verhältnisse ebenfalls auf, da hier der Strom in dem einfachen geschlossenen Ringe, doch wie der Hauptstrom alternierend verläuft. Nähme das Ventil eine Art der Strömungen fort, so würde dieß das Dynamometer namentlich augenblicklich anzeigen. Die Batterie bestand aus 2 Fl. Lad. 40 und sandte den Strom durch eine Spirale des Dynamometers, durch Spirale *M* und 18' K.; der Nebenstrom verlief durch die mittelst einer Glastafel von *M* getrennte Spirale *N*, durch die andere Spirale des Dynamometers, durch Galv.  $\frac{1}{2}$  gl. und 16' K. Dieser Nebenstrom wurde durch den schließenden Bügel in + und — Richtung geleitet, so daß er durch die Spirale des Dynamometers zuerst in entgegengesetzter, dann in gleicher Richtung zum Hauptstrom ging. Beide Spiralen des Dynamometers erregten aber einen neuen Nebenstrom, der bei + Richtung den von *M* inducirten Nebenstrom verstärkte, bei — Richtung schwächte. Als Ventil diente eine Seite des Doppelventils.

+ Richt. d. Nebenstr.	Met. Verb.	Galv.	0	Dyn. + 11,0
+ » »	Fl.	»	+ 53	» + 10,0
+ » »	Sp.	»	— 97	» + 9,7
— » »	Met. Verb.	»	0	» — 7,9
— » »	Fl.	»	— 108	» — 6,7
— » »	Sp.	»	+ 89	» — 6,6

Diese Beobachtungen zeigen, daß das Ventil den eigentlichen Batterienebenstrom nicht ändert, und daß die Ablenkung des Spiegels von einem Strom stammt, der galvanischer Natur ist, der also starke Ablenkungen des Spiegels erzeugt, der am Dynamometer nicht bemerkbar ist.

Auf dieselbe Schlussfolgerung führen die Thermometerbeobachtungen, die zugleich den oben erwähnten verzögerten Funkenüberschlag kund thun. 2 Fl. Lad. 32 entluden sich über den Hauptdraht: Spirale *M*, 20' K. und Therm. II; im Nebenstrom war Spirale *N* (von *M* durch

eine Glastafel getrennt) geschlossen durch den Bügel Galv.  $\frac{1}{2}$  entg. 30<sup>mm</sup>, 4' K. und Therm. V. Die Instrumente wurden gleichzeitig beobachtet.

Met. Verb.	Galv.	0	Th. II	10,8	Th. V	7,45	$\frac{V}{II} = 0,69$
Kug. $\frac{1}{2}$ ''' Dist.	»	— 2	»	10,3	»	7,0	» 0,68
Fl.	»	+ 14	»	8,5	»	6,92	» 0,82
Sp.	»	— 14	»	8,56	»	7,24	» 0,85
G. Sp.	»	— 18	»	8,37	»	7,70	» 0,92

Der Nebenstrom wird durch das Ventil verstärkt, daher wird keine Art der alternirenden Ströme zurückgehalten; es tritt nur durch den verzögerten Funkenüberschlag eine Stauung und in Folge derselben eine stärkere Strömung ein <sup>1)</sup>. Die Ventile rangiren hierbei wie vorher.

Läßt man Therm. II fort, so sieht man wegen des ungleichen Widerstandes den Hergang nicht gleich klar.

Met. Verb.	Galv.	0	Th. V	12,7
Fl.	»	+ 17	»	11,0
Sp.	»	— 22	»	11,6
G. Sp.	»	— 25	»	13,2

Zur Ableitung des den Spiegel ablenkenden Stroms wird man zunächst an den galvanischen Strom denken, welcher den Batteriestrom begleitet und den ich in der frühern Abhandlung einstweilen an die Molecularbewegung im Glase der Flaschen angeknüpft habe. Um in ihn den negativen Rückstand, den von Oettingen beobachtet hat, bequemer aufzunehmen, würde man ihn vielleicht alternirend ansetzen wollen, und dann könnte das Ventil die Strömungen einer Richtung zurückhalten, wodurch er verstärkt auf das Galvanometer wirkte <sup>2)</sup>. Dieser Strom theilt sich nach den früheren Beobachtungen über Zweige

1) Man kann hiermit die Verstärkung des Nebenstroms durch ein Eisendrahtbündel vergleichen. S. Sitzungaber. d. Wiener Akademie Bd. 48, S. 2 und 4.

2) Dieser Annahme möge nicht entgegenstehen, daß ich von dem verhältnißmäßig stärkern Strom des Thermo-Elements weder beim Oeffnen noch Schließen der Kette eine Induction von Spirale M auf N beobachtet habe.



umgekehrt proportional zum Widerstand und er läßt sich also abweichend von dem eigentlichen Batteriestrom durch Widerstand in einem Zweige verringern, im andern steigern. Bildet man demnach 2 äq. gleich lange Zweige, von denen der eine II das Ventil enthält, der andere I das Galvanometer, und fügt einen Platindraht erst in Zw. II, dann in Zw. I, so bleibt die Theilung des Batteriestroms nahe unverändert, die Theile des galvanischen Stroms dagegen werden sehr ungleich. Läßt nun das Ventil von letzteren die Strömungen einer Richtung nicht durch, so muß der Spiegel im ersten Fall wenig, im andern stark abgelenkt werden, weil ganz ungleich starke Ströme der gleichen Richtung auf ihn einwirken. Enthält ebenso Zw. I, äq. gleich lang mit Zw. II, die Spirale *M*, welche auf *N* geschlossen durch das Galvanometer und das Ventil inducirt, so müssen die Ablenkungen des Spiegels mit der Versetzung des Platindrahts von dem einen in den andern Zweig wieder ungleich ausfallen. Die Versuche bestätigten diese Folgerungen nicht; der Spiegel wurde in beiden Fällen gleich stark abgelenkt.

Eine andere Annahme wäre, daß der Batteriestrom auf dem Draht, welchen er durchfließt, galvanische Ströme inducirte, und daß diese durch das Ventil nach einer Richtung keinen Durchgang fänden. Abgesehen von der Zulässigkeit dieser Hypothese bietet zunächst die Reihe 3 Schwierigkeiten dar, weil durch Zw. I ein so schwacher Strom geht, daß von ihm der stärkere galvanische Strom kaum abzuleiten wäre. Dann würde ferner ein alternirender Batteriestrom Nebenströme induciren, von denen sowohl die, welche dem Schließen, als auch die, welche dem Öffnen der Kette entsprechen, einzeln genommen ungleiche Richtung haben. Träten nun die Erscheinungen nur in dem Falle auf, wenn ein Ventil mit Fläche und Spitze angewandt wird, so läge keine Schwierigkeit vor, die eine Richtung der Nebenströme aufzuheben; da aber zwei Spitzen, selbst zwei Kugeln ebenfalls wirken, so würde man durch sie nur eine Art der Nebenströme aufheben

können (die vom Beginnen oder vom Aufhören der Oscillationen), und es blieben Nebenströme entgegengesetzter Richtung übrig, welche zur Erklärung der Thatsachen nicht stimmten.

Wenn man diejenigen Fälle besonders ins Auge faßt, wo das Ventil bei unveränderter Anordnung des Apparats sehr ungleich große Ablenkungen des Spiegels hervorbringt, ebenso diejenigen Fälle in Reihe 4, wo die Aenderung der Stromrichtung durch das Galvanometer, also nur ein etwas veränderter Anschluß des Drahts, die Ablenkungen des Spiegels geradezu umkehrt, so wird man unwillkürlich zu der Ansicht geführt, daß der den Spiegel ablenkende Strom im Ventil selbst entsteht und durch den geschlossenen Ring der Zweige oder des Nebendrahts abströmt. Jedenfalls muß man nach den vorliegenden Thatsachen diejenige Veränderung des Batteriestroms, durch welche er eine den Spiegel magnetisirende Kraft erhält, aus dem Uebergang des Funkens im Ventil ableiten, und man muß überdies gerade wie bei den in der frühern Abhandlung angeführten Thatsachen auf die Richtung des Stroms von der Innen- zur Außenseite der Batterie ein besonderes Gewicht legen, das durch die Annahme von alternirenden Strömungen nicht abgeschwächt werden darf. Man wird also in der Lücke des Ventils aus dem Anschluß des Stroms an Spitze und Fläche oder an zwei Spitzen die Entstehung gewisser eigenthümlicher Moleculareinstellungen abzuleiten haben, die sich durch den geschlossenen Ring fortsetzen und durch Uebertragung auch die Moleküle des Spiegels einstellen. Besondere Schwierigkeiten dürften hiernach, wenn anders uns diese Verhältnisse erst klar seyn werden, wohl kaum erwachsen, um außerdem aus der Bewegung und namentlich aus der freien nach außen strebenden Spannung des Stroms an derselben Stelle, wo so ganz besondere Verhältnisse vorliegen, noch besondere durch den Grad der Spannung mehr oder weniger begünstigte Schwingungen herzuleiten, die das, was wir einen galvanischen Strom nennen, erzeugen und unterhalten. Eine

genügende Auskunft über diesen Strom läßt sich freilich jetzt noch nicht ertheilen, nur so viel steht zunächst nach den Beobachtungen fest, daß dieser den Spiegel ablenkende Strom in die ganze Art und Weise des Batteriestroms sehr unwesentlich eingreift.

## VI. Ueber die Benutzung von Eisenchlorid zu galvanischen Säulen; von A. v. Eccher aus Mexxo Lombardo in Süd-Tyrol.

In den *Compt. rend. tom. LX, p. 458* findet sich eine kurze Notiz, in welcher Hr. Duchemin der Akademie eine Verbesserung der Bunsen'schen Säule vorlegt, die darin besteht, die Salpetersäure durch Eisenchlorid zu ersetzen. Gewiß wäre es sehr erwünscht, die durch ihre Dünste schädliche Salpetersäure durch irgend eine andere, für den Gebrauch weniger lästige Flüssigkeit zu ersetzen. Indefs scheint es nicht leicht ein solches Ersatzmittel zu finden, da die electromotorische Kraft zwischen der Salpetersäure und der Kohle sehr bedeutend ist, und dieselbe sich während längerer Schließung der Säule nur sehr wenig ändert, und auch die Salpetersäure eine vorzügliche Leitungsfähigkeit besitzt.

Zwar kann das saure chromsaure Kali mit Schwefelsäure versetzt als Ersatz für die Salpetersäure angewendet werden, allein Hr. Poggendorff hat gezeigt, daß zwar die electromotorische Kraft eines Zink-Kohle-Elementes mit doppelt chromsaurem Kali und Schwefelsäure nahe gleich ist der eines solchen Elementes mit Salpetersäure, daß aber der wesentliche Widerstand des ersteren sehr viel größer ist, nämlich gleich 12,28, wenn der des letzteren, des Bunsen'schen Elementes, gleich 6,30. Auch vermindert sich die Intensität in einem solchen, mit Chromsäurelösung zusammengesetzten Element nach längerem Schließen sehr bedeutend,

indem sich die Chromsäure reducirt. Es war wahrscheinlich, daß dieser letztere Uebelstand auch bei dem neuen, von Hrn. Duchemin angegebenen Element sich zeigen würde, daß nämlich durch Reduction des Eisenchlorids die Wirksamkeit des Elementes während längerer Schließung sinken würde. Da von Hrn. Duchemin bis jetzt keine Angaben, weder über die electromotorische Kraft noch über die anderen Constanten seines Elementes vorhanden sind, so schien es, bei der großen Wichtigkeit, welche ein geeigneter Ersatz für die Salpetersäure des Bunsen'schen Elementes gewähren würde, wünschenswerth, die electromotorische Kraft und den Widerstand des neuen Elementes zu bestimmen.

Es wurde deshalb in dem Bunsen'schen und auch in dem Grove'schen Element die Salpetersäure durch Eisenchlorid ersetzt, und die Eigenschaften dieser Elemente wurden untersucht. Zunächst wurde die electromotorische Kraft dieser Combinationen bei verschiedenen Concentrationen der Eisenchloridlösung bestimmt. Ich bediente mich für diese Untersuchungen der von Poggendorff angegebenen Methode zur Bestimmung der electromotorischen Kraft inconstanter Säulen, jedoch in der von Bosscha angegebenen Modification. Als Normalelement diente ein Grove'sches Element, das stets in ganz gleicher Weise zusammengesetzt wurde, nämlich mit Schwefelsäure bestehend aus 1 Th. Säure von 1,818 spec. Gewicht und 5 Theilen Wasser, und mit Salpetersäure von 1,35 spec. Gewicht. Das Normalelement wurde mit dem zu vergleichenden in entgegengesetztem Sinne verbunden. Außerdem befand sich in dem Stromkreise in der Nähe des zu untersuchenden Elementes ein Galvanometer. Zwei Punkte des Bogens waren durch einen Draht verbunden, der als Brücke diente, in welche ein Rheostat eingeschaltet war. Durch Verstellen des letzteren wurde die Stromintensität im Stromkreise des zu untersuchenden Elementes auf Null gebracht; sodann wurde ein bekannter Widerstand zunächst dem Normalelement ein-

geschaltet, und durch neues Einstellen des Rheostaten die Intensität abermals auf Null gebracht.

Bezeichnet  $E_1$  die electromotorische Kraft des Normalelementes,  $E_2$  die des zu untersuchenden Elementes,  $a$  den in den Bogen des Normalelementes eingefügten Widerstand,  $b$  den Widerstand der bei der zweiten Einstellung des Rheostaten eingeschalteten Windungen, so ist:

$$E_2 = E_1 \frac{b}{a+b}$$

Nach diesem Verfahren wurden die folgenden Resultate erhalten, bei welchen die electromotorische Kraft des Normalelementes gleich 1 gesetzt ist.

Amalgamirtes Zink in verdünnter Schwefelsäure (1 Th. Säure von 1,818 spec. Gew. und 5 Th. Wasser), Platin oder Kohle in Eisenchloridlösung.

Concentration der Eisenchloridlösung	Electromotorische Kraft des Zink-Platin- Elementes	des Zink-Kohle- Elementes
5 Proc.	0,92300	0,89121
10 "	0,92242	0,89011
15 "	0,92239	0,89006
20 "	0,92271	0,89001
Gesättigt	0,92457	0,89010

Die Zahlen für die electromotorischen Kräfte bei verschiedenen Concentrationen der Eisenchloridlösung weichen so wenig von einander ab, daß man danach annehmen muß, dieselben seyen von der Verschiedenheit des Salzgehaltes der Lösung gänzlich unabhängig. In wie weit dies auch für andere Salze der Fall ist, werde ich in einer folgenden Abhandlung mittheilen.

Man ersieht aus den Zahlen, daß die Summe der electromotorischen Kräfte des Eisenchlorids zum Platin, resp. zur Kohle, und zur Schwefelsäure nicht viel geringer ist als die der Salpetersäure.

Es kam nun hauptsächlich darauf an zu untersuchen, ob und wie weit die GröÙe dieser electromotorischen Kraft bei längerer Schließung der Säule sich ändert. Zu diesem

Zweck wurde die electromotorische Kraft eines frisch zusammengesetzten Zink-Platinelementes bestimmt, in welchem das Platin in einer 20 Proc. Eisenchlorid enthaltenden Lösung, das Zink in der oben angegebenen verdünnten Schwefelsäure stand. Dieselbe ergab sich gleich 0,92469. Dann wurde das Element mit einem Drath geschlossen, der gerade 1 Siemens'sche Einheit Widerstand hatte, und blieb so 24 Stunden stehen. Nach dieser Zeit zeigte sich das Platin vollständig mit einem schwarzen Ueberzug von reducirtem Eisen bedeckt, und als nun wiederum die electromotorische Kraft bestimmt wurde, ergab sich dieselbe gleich 0,41693. Wurde die Platinplatte aus der Zelle herausgenommen, das anhaftende Eisen vorsichtig entfernt, dieselbe dann wieder eingetaucht, und nun wiederum die electromotorische Kraft bestimmt, während alles andere ungeändert blieb, so ergab sich dieselbe auf 0,74591 gestiegen.

Um den Einfluss der Dauer der Schließung auf die Reduction des Eisens und auf die Wirkungsfähigkeit der Säule zu untersuchen, wurden noch folgende Versuche ausgeführt.

Ein dem oben angegebenen gleich zusammengesetztes Element, dessen electromotorische Kraft  $E$  anfangs gleich 0,92470 war, wurde mit einem Widerstand von 32 Siemens'schen Einheiten geschlossen, und nach verschiedenen Zeiten seine electromotorische Kraft bestimmt. Nach den ersten 24 Stunden war  $E = 0,82561$ ; nach 72 Stunden  $= 0,45366$ , das Platin war dabei schon mit einem schwarzen Ueberzug von Eisen bedeckt; nach 120 Stunden war  $E = 0,41236$ . Nun wurde die Säule während 30 Minuten geöffnet; der Niederschlag auf dem Platin verschwand, und die electromotorische Kraft war jetzt  $E = 0,61629$ . Dann wurde das Element wieder durch den nämlichen Widerstand geschlossen, und nach Verlauf von 18 Stunden war  $E = 0,38186$ . Als nun das Element wiederum geöffnet wurde, verschwand der Niederschlag von Eisen in etwa einer Stunde, und eine neue Bestimmung ergab alsdann  $E = 0,60734$ . Das Element blieb hierauf 24 Stunden un-

geschlossen, nach welcher Zeit sich  $E$  auf 0,70394 gestiegen ergab. Es wurde dann dasselbe Element mit einem Widerstand von nur einer Siemens'schen Einheit geschlossen;

nach 24 Stunden war  $E = 0,33333$ ,

nach weiteren 18 Stunden  $= 0,29577$ ,

nach weiteren 24 Stunden  $= 0,23077$ ,

nach weiteren 48 Stunden  $= 0,16666$ ,

nach weiteren 24 Stunden  $= 0,14192$ .

Es wurden nun der Eisenchloridlösung einige Tropfen Salzsäure zugesetzt, welche das ausgeschiedene Eisen sofort lösten, wonach  $E = 0,77273$  sich zeigte. Das Element wurde dann wiederum mit einer Siemens'schen Einheit Widerstand geschlossen, nach 6 Stunden war  $E = 0,23076$ ; nach wiederholtem Zusatz von Salzsäure  $E = 0,84240$ . — Hieraus sieht man, daß die electromotorische Kraft des Eisenchloridelementes bei längerer Schließung sehr schnell abnimmt, und wenn dieselbe auch nach dem Auflösen des am Platin abgeschiedenen Eisens mittelst Chlorywasserstoffsäure wieder bedeutend steigt, so tritt beim Schließen des Stromes wiederum die Abnahme ein, und eine Constanz des Stromes ist nicht zu erreichen.

Um den Einfluß der Dauer der Schließung bei den verschiedenen Elementen zu vergleichen, wurde die Veränderung von dem mit Eisenchloridlösung zusammengesetzten Zink-Kohle- und Zink-Platin-Element und von dem gewöhnlichen Grove'schen Element bestimmt. Die electromotorischen Kräfte waren die des Grove'schen Elementes  $E = 1$  gesetzt: für das Kohle-Eisenchlorid-Element  $E_1 = 0,89002$ , für das Platin-Eisenchloridelement  $E_2 = 0,92491$ . Jedes der drei Elemente wurde dann mit einem Widerstand von 13 Siemens'schen Einheiten geschlossen. Nach 18 Stunden waren die electromotorischen Kräfte, verglichen mit einem frisch zusammengestellten Grove'schen Element:  $E = 1,125$ ,  $E_1 = 0,73506$ ,  $E_2 = 0,75431$ .

Die electromotorischen Kräfte waren nach der von Bosccha angegebenen Abänderung der Poggendorff'schen

Methode bestimmt, bei welcher die zu vergleichenden Elemente in gleichem Sinne in den Stromkreis eingeschaltet werden.  $E$  ergab sich bei wiederholten Versuchen immer größer als 1; dies mag davon herrühren, daß die durch theilweise Zersetzung der Salpetersäure gebildete rauchende Salpetersäure gegen Platin eine stärkere electromotorische Kraft hat als die reine Salpetersäure. Nach der angegebenen Schließung von 18 Stunden hatte sich übrigens in dem Platin - Eisenchlorid - Element am Platin noch kein Eisen ausgeschieden.

Die drei Elemente blieben nun mit demselben Widerstand 24 Stunden geschlossen, nach welcher Zeit Platin und Kohle sich mit abgeschiedenem Eisen bedeckt zeigten. Es ergab sich

$$E = 1,01875$$

$$E_1 = 0,28498$$

$$E_2 = 0,29328.$$

Die beiden Elemente mit Eisenchlorid blieben alsdann 2 Stunden ungeschlossen, der Eisenniederschlag am Platin verschwand, der an der Kohle nicht, dieselbe wurde deshalb mit einer Feder vorsichtig gereinigt. Es war alsdann

$$E_1 = 0,76471$$

$$E_2 = 0,81818.$$

Nachdem die Elemente wiederum in derselben Weise 24 Stunden geschlossen geblieben waren, war

$$E = 0,98469$$

$$E_1 = 0,26829$$

$$E_2 = 0,28326.$$

Nach weiteren 24 Stunden:

$$E_1 = 0,25981$$

$$E_2 = 0,28211.$$

Der gebildete Eisenniederschlag verschwand nicht, als die Elemente ungeschlossen 2 Stunden stehen blieben. Auch bei Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure löste sich das ausgeschiedene Eisen nicht bei geschlossener Kette, wohl aber wenn der Strom geöffnet war, wieder auf. Es war alsdann:



$$E_1 = 0,76102$$

$$E_2 = 0,76331.$$

Das durch die Zersetzung aus dem Eisenchlorid gebildete Eisenchlorür läßt sich durch Erhitzen mit Zusatz von Salzsäure mit Salpetersäure leicht in Chlorid zurückführen. Als die von der Kohle und dem Platin abgegosseuen Lösungen auf diese Weise behandelt worden waren, wurden mittelst derselben die Elemente wieder zusammengesetzt, und ergaben

$$E_1 = 0,88080$$

$$E_2 = 0,89600.$$

Diese Zahlen stimmen nahezu mit den Anfangswerthen von  $E_1$  und  $E_2$  überein, so daß die Säule also zwar nicht constant ist, aber ihre electromotorische Kraft sich mit geringem Aufwand immer wieder auf den hohen Anfangswerth zurückbringen läßt. Da die Abnahme der electromotorischen Kraft der Eisenchlorid-Kohle-Zink- und Platin-Zinkelemente darin ihren Grund hat, daß die Oberfläche der in die Eisenchloridlösung tauchenden Electroden sich mit Eisen belegt und die electromotorische Kraft des Eisens gegen die Flüssigkeit zu den vorhandenen electromotorischen Kräften hinzutritt, so versuchte ich die electromotorische Kraft der genannten Elemente bei Anwendung von reinem Eisen statt Kohle oder Platin zu bestimmen. Dieselbe ergab sich gleich 0,31034. Nachdem das Element 24 Stunden lang mit einem Widerstand von 4 Siemens'schen Einheiten geschlossen worden war, war dieselbe = 0,21477, nach weiteren 48 Stunden = 0,19191. — Um die Wirksamkeit verschiedener Elemente zu vergleichen, muß aber außer ihren electromotorischen Kräften auch ihr innerer Widerstand bekannt seyn. Um diesen für die oben genannten zu vergleichenden Elemente zu bestimmen, wurde in den Schließungsbogen des Elementes eine Tangentenboussole und ein Rheostat eingeschaltet. Die Intensität wurde mittelst der Boussole bestimmt, und der Rheostat dann so eingestellt, daß die nun zu beobachtende Ablenkung der Nadel der Hälfte der zuerst gefundenen Intensität entsprach.

Der wesentliche Widerstand des Elementes ist dann gleich dem Widerstand der zuletzt eingeschalteten Rheostatenwindungen weniger dem bekannten Widerstand des übrigen Schließungsbogens. Ist  $W$  der wesentliche Widerstand,  $w$  der bekannte Widerstand des Schließungsbogens bei der Intensität  $J_1$ ,  $w_1$  der Widerstand der eingefügten Rheostatenwindungen bei der Intensität  $\frac{J}{2}$ , so ist

$$J = \frac{E}{w + W}$$

$$\frac{J}{2} = \frac{E}{w + W + w_1}$$

$$W + w = w_1 \text{ oder } W = w_1 - w.$$

Dies wurde für die verschiedenen Elemente wiederholt mit Anwendung von gleichen, bis zu gleicher Höhe mit Flüssigkeit gefüllten Thoncyllindern, und bei möglichst gleichmäßiger Stellung der verschiedenen Theile der Elemente. Die Vergleichung eines Grove'schen Elementes mit einem Eisenchlorid-Platin-Zink-Element ergab für das letztere, den Widerstand des Grove'schen Elementes gleich 1 gesetzt:

Gehalt der Lösung an Eisenchlorid.	Wesentlicher Widerstand des Elementes $G. El = 1.$
5 Proc.	34,32
10 „	7,14
15 „	4,28
20 „	2,42
Gesättigte Lösung	2,14

Die Vergleichung des Bunsen'schen Zink-Kohle-Elementes mit dem entsprechenden Eisenchlorid-Element ergab den Widerstand des ersteren gleich 1 gesetzt:

Gehalt der Lösung an Eisenchlorid.	Wesentlicher Widerstand des Elementes $B. El = 1.$
5 Proc.	50
10 „	20
15 „	11,66
20 „	4,78
Gesättigte Lösung	4,16

Die Bestimmungen des Widerstands der Eisenchloridlösungen allein, welche in einem länglichen Glasgefäß mit Anwendung von Platinelektroden ausgeführt wurden, gaben in Siemens'schen Einheiten ausgedrückt folgende Werthe:

Gehalt der Lösung an Eisenchlorid.	Widerstand in Siemens'schen Einheiten.
5 Proc.	15,53312
10   »	10,54017
15   »	8,34350
20   »	7,37157
Gesättigte Lösung	6,77022

Der wesentliche Widerstand der Eisenchlorid-Elemente zeigt sich also auch bei Anwendung concentrirter Lösungen als so bedeutend, daß der Vergleich mit dem Bunsen'schen und Grove'schen Element sich durchaus ungünstig für die ersteren herausstellt.

Das Eisenchlorid kann also so wenig wie die Chromsäurelösung als geeigneter Ersatz für die Salpetersäure in dem Bunsen'schen und Grove'schen Element gelten. Die Zink-Kohle- und Zink-Platin-Elemente mit Eisenchlorid haben zwar ziemlich bedeutende elektromotorische Kräfte, doch nehmen diese bei längerem Schluß der Säule alsbald ab, indem Platin und Kohle sich mit reducirtem Eisen bedecken. Ueberdieß ist der wesentliche Widerstand dieser Elemente so viel größer als der des Grove'schen und Bunsen'schen, daß bei geringem äußeren Widerstand die Stromintensität bedeutend schwächer ist als bei diesen. Indessen ist es möglich, daß für gewisse Anwendungen, für die Telegraphie die angegebenen Elemente geeignet wären, indem dabei gegen den vorhandenen bedeutenden äußeren Widerstand eine Vermehrung des inneren Widerstandes der Säule nicht ins Gewicht fällt, und bei der geringen Intensität des in diesem Falle zu Stande kommenden Stromes die Abscheidung von metallischem Eisen erst nach längerer Zeit eintreten würde. Wo es sich um die Herstellung kräftiger constanter Ströme bei beliebigem äußeren

Widerstand handelt, ist man gegenwärtig noch immer auf die Benutzung der Grove'schen oder Bunsen'schen Combination mit Anwendung der Salpetersäure angewiesen.

---

**VII. Ueber die Wärmecapacität verschiedener Bodenarten und deren Einfluss auf die Pflanze, nebst kritischen Bemerkungen über Methoden der Bestimmung derselben;**

**von Dr. Leopold Pfaundler,**

Privatdocent in Innsbruck.

---

**Zweck der Untersuchung.**

Eine Bestimmung der Wärmecapacität der Bodenarten scheint vielleicht in so fern eine nutzlose Arbeit zu seyn, als die wechselnde und zum Theil chemisch undefinirbare Zusammensetzung der letzteren der Erkenntniß von Gesetzmäßigkeiten hindernd in den Weg treten muß.

Es war aber nicht meine Absicht Gesetze für den Zusammenhang zwischen chemischer Zusammensetzung und Wärmecapacität der Erdarten zu ermitteln, oder zu bestätigen, da dieses Problem in der Hauptsache bereits durch die Untersuchungen von Regnault, Neumann, Kopp etc. über die spec. Wärmen chemischer Verbindungen als gelöst zu betrachten ist. Ich hätte eher umgekehrt die Wärmecapacität der Erden aus ihrer Zusammensetzung berechnet, wenn nicht eine directe Bestimmung der ersteren viel schneller und sicherer zum Ziele führte.

Der Zweck meiner Bestimmungen war also ein anderer, den ich hiermit darlegen will.

Unsere Kenntnisse über den Vegetationsproceß lassen uns in demselben, so mangelhaft wir auch seine einzelnen Phasen kennen, ein Bogenstück aus dem Kreislauf der Stoffe erblicken. Seit Liebig nachgewiesen, daß die in

den Bau der Pflanze eingehenden Stoffe in 2 Gruppen zerfallen, deren eine jene Elemente umfaßt, welche vorzugsweise aus der Atmosphäre stammen und in derselben der Pflanze in immer gleicher und hinreichender Menge dargeboten werden, während die der zweiten Gruppe angehörigen Stoffe aus dem Boden stammen, dessen Zusammensetzung veränderlich ist; seitdem lag es nahe die Verschiedenheiten im Gedeihen der Pflanze dieser verschiedenen chemischen Zusammensetzung zuzuschreiben.

Unter gleichen klimatischen Verhältnissen mußten, so schien es, Bodenarten, welche der Pflanze gleiche Nahrung lieferten, auch eine gleiche Vegetation erzeugen können. Eine Verschiedenheit der letzteren aber mußte als Folge einer Verschiedenheit der Bodenzusammensetzung betrachtet werden.

Diese Theorie fand mehrfache Bestätigungen, theils durch Kulturversuche, theils durch Beobachtungen in der freien Natur, wo die Botaniker das ausschließliche Fortkommen mancher Pflanzenarten auf kalkfreiem oder kalkhaltigem Boden, so wie namentlich das Auftreten von Parallelförmigkeiten derselben Arten auf chemisch verschiedener Unterlage beobachteten.

Während nun von mancher Seite in dieser Beziehung zu weit gegangen wurde, indem man für alle einschlägigen Erscheinungen die geognostische Unterlage als Erklärungsgrund benutzte, erkannten vorsichtiger Forscher bald die Unzulänglichkeit der Erklärungsweise, und wiesen auf die physikalischen Verschiedenheiten von Bodenarten gleicher oder ähnlicher Zusammensetzung hin, in welchen der Grund zu den beobachteten Ausnahmen zu suchen sey.

Ursprünglich wurde aber diesen physikalischen Verschiedenheiten mehr in soferne Bedeutung beigelegt, als man in ihnen die Ursache chemischer Verschiedenheiten erkannte. Eine grössere Lockerheit z. B. befördert die Verwitterung und Lösung der Bestandtheile. Diefs sind jedoch erst Wirkungen in zweiter Linie, sie gehören eigentlich

in die Klasse der rein mechanischen Bedingungen, welche sich von den physikalischen unterscheiden lassen.

Die umfangreichen und sorgfältigen Untersuchungen, welche Professor A. Kerner im hiesigen botanischen Garten seit einer Reihe von Jahren ausgeführt, ergeben, daß die chemische Zusammensetzung der Unterlage, wenn auch von großem, doch bei weitem nicht von jenem entscheidenden Einflusse sey, wie man früher vermuthet hatte. Viele Pflanzenarten sind in Bezug auf ihre Nahrung gar nicht so sehr wählerisch, sie nehmen z. B. gerne statt einer gewissen Menge von Magnesia eine entsprechende Menge Kalk auf, ohne dadurch eine wesentliche Veränderung zu erleiden, während sie andererseits durch eine nur wenig veränderte physikalische Beschaffenheit ihrer Unterlage in Wachsthum und Erscheinungsweise weit mehr afficirt werden.

Diese Thatsachen lassen sich voraussehen, wenn man beachtet, daß der Kreislauf der Stoffe mit einem Kreislauf der Kräfte im Causalnexus steht, dem die Stoffe ihre Bewegung verdanken.

Es genügt nicht, daß die Aschenbestandtheile im Boden vorhanden seyen, es muß eine Kraft da seyn, um sie zu heben. Da die Löslichkeit dieser Aschenbestandtheile vorwiegend gering ist, überhaupt nur in sehr verdünnten Lösungen der Pflanze zuträglich sind, so muß eine bedeutende Quantität Wassers mitgehoben werden. Das ist nicht möglich ohne Aufwendung einer sehr beträchtlichen Arbeitsquantität. Diese wird gewonnen durch Verbrauch einer äquivalenten Menge von Wärme. Nur ein Theil des gehobenen Wassers strömt wieder innerhalb der Pflanzen zurück und giebt dadurch zur Rückbildung von Wärme Anlaß, ein anderer Theil verdampft an der Oberfläche der Blätter.

Dieser Antheil entzieht also der Pflanze nicht bloß die in ihr angehäuften Arbeitsquantität, sondern außerdem noch eine neue Menge Wärme, die als sogenannte latente Wärme am Wasserdampf entweicht. Die Erklärung der Hebung der Pflanzensäfte durch die Capillaritäts- oder endosmotischen

Kräfte ist durchaus nicht mit der eben gegebenen im Widerspruche stehend, sondern führt nur den Proceß mehr im Detail aus, indem sie eine Vorstellung giebt, auf welchem Wege die Verwandlung der Wärme in Arbeit stattfindet. Das Schlusresultat ist, daß die Aufnahme der Aschenbestandtheile durch die Pflanze nur möglich ist durch Verbrauch von Wärme.

Es läßt sich leicht zeigen, daß auch die Aufnahme der anderen Gruppe von Nahrungsstoffen ein gleiches Schlusresultat zur Folge haben muß.

Die Bildung der verbrennlichen Pflanzenstoffe ist im Ganzen ein Reductionsproceß. Der Kohlenstoff, der hier besonders in Betracht kommt, wird aus seinem höchst oxydirten Zustande in sauerstoffärmere Verbindungen übergeführt. Die gleiche Menge Wärme, welche durch Verbrennen des Holzes zu Kohlensäure und Wasser frei wird, muß durch den umgekehrten Proceß absorbirt werden, oder genauer ausgedrückt, zur Vermehrung der Disgregation der Stoffe verbraucht werden. Der Proceß der Ernährung der Pflanzen ist also in allen Theilen mit Wärmeverbrauch verknüpft.

Die wichtige Stelle der Wärme als Vegetationsbedingung ist längst erkannt, wenn sie auch noch nicht im Lichte der mechanischen Wärmetheorie betrachtet worden ist.

Um nun den Einfluß der Bodenzusammensetzung für sich allein auf die Pflanze bestimmen zu können, suchte man jenen der Wärme aus den Beobachtungen zu eliminiren, indem man hierzu Oertlichkeiten wählte, die bei verschiedener Unterlage gleichen Wärmezufüssen ausgesetzt waren. Man beobachtete z. B. auf gleicher Meereshöhe und bei gleicher Exposition auf Kalk- und Schiefergebirge oder sicherer auf künstlicher Unterlage im botanischen Garten unmittelbar nebeneinander. Trotzdem erhielt man keine reinen Resultate, denn auf verschiedenster Unterlage gediehen oft dieselben Pflanzen und in derselben Weise, andererseits zeigten sich dort Verschiedenheiten, wo die Unterlage die gleichen Nahrungsstoffe lieferte.

Es läßt sich nun zeigen, daß die Bedingung gleicher Wärmequantitäten unter diesen Umständen nicht erreicht worden war. Ist bei diesen Versuchen die Lufttemperatur auch immer beiderseits dieselbe, so ist es deswegen noch nicht die Bodentemperatur, denn diese hängt ab von der Wärmecapacität, von der innern und äußeren Leitungsfähigkeit, vom Absorptionsvermögen ihrer Oberfläche gegen strahlende Wärme und Licht. Und wäre selbst die Bodentemperatur dieselbe, so folgte daraus noch lange nicht die Abgabe gleicher Wärmemengen an die Pflanze.

Man hat beobachtet, daß das Fortkommen mancher Arten vorherrschend von der zugeführten Wärmemenge abhängig ist, während bei andern das Erreichen eines gewissen Maximums und das Nichtsinken unter ein Minimum als Lebensbedingung erscheint. Auf beide Bedingungen sind die aufgezählten physikalischen Eigenschaften von größtem Einfluß, vor allem Wärmecapacität und Leitungsvermögen. Ihre Wirkungen müssen bei jenen Arten am bedeutendsten hervortreten, welche nur eine geringe Höhe erreichen, weil bei diesen die vom Boden stammende Wärme einen größeren Bruchtheil der Gesamtwärme ausmacht.

Will man auf die Erforschung der Vegetationsbedingungen, welche aus den angeführten Gründen jedenfalls große Schwierigkeiten bietet, nicht verzichten, sondern dieselbe auf exacter Basis fortführen, so ist dies nach meiner Ansicht nur möglich, indem man auch die genannten physikalischen Eigenschaften mit in Rechnung bringt. Schon die Erörterung der Frage, ob überhaupt der Einfluß derselben ein so großer seyn kann, daß er in Rechnung gezogen werden muß, setzt Bestimmungen voraus. Erst wenn wir wissen, um wie viel z. B. die Wärmecapacitäten verschiedener Bodenarten von einander abweichen, können wir über die Wichtigkeit oder Unwichtigkeit dieser Untersuchungen entscheiden.

Aus diesem Grunde nun habe ich, weil eben mit ähnlichen Arbeiten zu andern Zwecken beschäftigt, auch einige Bodenarten in Bezug auf ihre Wärmecapacität untersucht



und veröffentliche hiermit die Resultate als erste Anhaltspunkte für weitere Arbeiten.

Als Material stand mir durch die Freundlichkeit des Hrn. Prof. Kerner eine Anzahl von ihm gesammelter Erden zur Verfügung.

Da Bestimmungen dieser Art nicht häufig sind und fast von jedem Experimentator bisher abweichende Apparate und Berechnungsmethoden in Anwendung gebracht wurden, deren Kenntniss zur Schätzung der Genauigkeit der Bestimmungen erforderlich ist, so will ich die von mir befolgte Methode hier beschreiben und glaube dadurch auch Jenen einen Dienst zu erweisen, welche sich mit gleichen Untersuchungen beschäftigen werden.

#### Methode der Bestimmungen.

Ich wählte die Mischungsmethode und benutzte dazu einen ursprünglich von Regnault construirten, sehr zweckmäßigen Apparat, an dem ich einige kleine Aenderungen anbrachte, die mir seine Anwendung noch bequemer zu machen schienen.

A und A' (Fig. 21 Taf. III) stellt den Erhitzungsapparat von vorn und von seitwärts gesehen dar. Er besteht aus einer blechernen Büchse, in welcher mittelst eines Korkes eine Eprouvete *E* befestigt wird, die den zu untersuchenden Körper aufnimmt.

Beim Apparat von Regnault wird dieselbe durch ein Gefäß von Messingblech vertreten, welches fest mit der Büchse verbunden ist. Die Anwendung der Eprouvete bietet den Vorthail, daß man das Gewicht der beim Versuche entleerten Substanz durch Zurückwägen der ersteren bequemer und sicherer ermitteln kann; auch die Durchsichtigkeit spricht für dieselbe, das geringere Leitungsvmögen des Glases verlängert zwar die nöthige Zeitdauer des Erhitzens, ist dann aber zu Gunsten des Apparates, da es Temperatureinflüsse von Seite des alleräußersten Randes der Eprouvete auf die Substanz und auf das Wasser des Calorimeters weniger möglich macht. Der

durch eine untergestellte Spirituslampe entwickelte Dampf durchströmt den ganzen Raum und gelangt durch die Röhre *D*, welche zugleich als eine der Axen dient, ins Freie. Die gegenüberstehende Axe ist verschlossen. Durch directe, ausführliche Versuche überzeugte ich mich, daß ein im Innern der Eprovette befestigtes Thermometer bei geschlossener Mündung derselben längstens binnen 35 Minuten die Temperatur des Dampfes annimmt, wenn man den oberen Theil des Apparates mit Wolle umhüllt<sup>1)</sup>, so wie daß die Temperaturerhöhung, die der Dampf in Folge des Widerstandes beim Ausströmen durch die Röhre *D* erleidet, vollkommen unmeßbar ist. Es ist daher nicht nöthig, ein Thermometer in die Substanz zu versenken, der reducirte Barometerstand giebt die Temperatur derselben mit Hülfe der Siedepunktstabelle.

Der zweite Theil des Apparates *B* und *B'* besteht aus einem hölzernen nach der einen Seite mit einer Glasplatte *G*, nach der andern bis zur Höhe *F* durch ein Brettchen verschlossenen Kasten, in welchem ein Calorimeter gewöhnlicher Construction aufgestellt ist. Die Dimensionen des innern dünnwandigen Cylinders waren: Durchmesser = 47<sup>mm</sup>, Höhe 70<sup>mm</sup>. Da ich die Wassermenge aus begreiflichen Gründen möglichst klein wählte (ungefähr 100 Grm.) und die Länge des Thermometergefäßes eine gewisse Höhe der Wassersäule verlangte, so konnte das günstigste Minimalverhältniß zwischen Oberfläche und Cubikinhalt des Gefäßes nicht ganz eingehalten werden. Das äußere Gefäß war entsprechend weiter und tiefer. Beide ruhten auf Korkschnitten.

Das an der Decke des Kastens befestigte Thermometer war ein vorzügliches, von Fastré in Paris angefertigtes Instrument mit willkürlicher Theilung, von deren Divisionen nahezu 12 auf 1° Cels. gingen. Man konnte also

1) Ohne diese Umhüllung bleibt die Temperatur im Innern um 0,05° C. tiefer. Die Vernachlässigung dieses Fehlers würde jedoch nur die vierte Decimalstelle der Wärmecapacität um 1 — 2 Einheiten zu klein ergeben.

120 eines Grades ablesen. Der Nullpunkt desselben wurde während der Untersuchung oft geprüft, aber stets constant (bei 24,7) gefunden. Da die Scala nur bis 40° C. reichte, so wurde der Reductionsfactor durch mehrere mit größter Sorgfalt ausgeführte Reihen von Vergleichsbeobachtungen mit einem Normalthermometer (ebenfalls von Fastré) ermittelt. Dieses Normalthermometer selbst hatte ich früher durch eben solche Vergleichen mit zwei Thermometern Regnault's im *Collège de France* auf die Richtigkeit seiner Calibrirung untersucht und vollkommen gut befunden. Natürlich wurden auch die Normalpunkte dieses Thermometers beim Vergleiche mit dem andern jedesmal neu bestimmt.

Man wird diese Vorsichtsmaafsregeln nicht überflüssig finden, wenn man bedenkt, daß der Grad der Richtigkeit unserer Thermometer neben ihrer Empfindlichkeit bis jetzt die Gränze der Genauigkeit bestimmt, die man bei der Messung specifischer Wärmen erreichen kann.

Neben dem Thermometer befindet sich in dem Calorimeter ein Rührer in Form einer sehr dünnen durchbrochenen Messingscheibe mit aufgebogenem Rande. Er wird mittelst eines Seidenfadens, der durch die in der Decke befestigte gebogene Glasröhre gezogen ist, in Bewegung gesetzt. Die Bewegung selbst wird durch ein Räderwerk ausgeführt, und kann in Bezug auf Schnelligkeit und Höhe beliebig regulirt werden. Die Anordnung meines Apparates unterscheidet sich demnach von der Regnault's, daß das Calorimeter fest stehen bleibt und statt dessen der Erhitzungsapparat für den Augenblick der Entleerung der Substanz herangeschoben wird. Diese Anordnung bietet mehrere Vortheile. Sie ermöglicht die Anbringung der erwähnten künstlichen Rührvorrichtung, welche gleichmäßiger stattfindet und nicht so ermüdet, wie das Rühren mit ausgestrecktem Arme, überhaupt den Gehülfen entbehrlich macht.

Ferner kann das Herbeiführen und Entfernen des Siedepapparates mit größter Schnelligkeit geschehen, ohne daß

man, wie beim Calorimeter, Gefahr läuft, etwas vom Wasser zu verschütten. Endlich braucht das Rühren und Beobachten der Temperatur keinen Augenblick unterbrochen zu werden, was durchaus unvermeidlich ist, wenn man das Calorimeter verschiebt.

Die Ablesung der Temperatur geschieht ohne Fernrohr durch die schützende Glasplatte hindurch, der untere Theil derselben wird überdies noch zur Vermeidung einer Erwärmung des Calorimeters durch den Körper des Beobachters mit einem Stück Pappe bedeckt. Die Ausführung eines Versuches ist demnach folgende.

Die Eprouvette *E* wird aus dem Korkreife gezogen, gereinigt mit der zu prüfenden Substanz bis etwa zu halber Höhe gefüllt und gewogen. Hierauf giebt man dieselbe in ein Wasserbad, bis das Gewicht constant wird. [Ist hierzu nicht mehr Zeit erforderlich als eine Stunde, so kann der Apparat *A* selbst hierzu dienen, für längere Dauer würde die Wassermenge nicht ausreichen.] Nach dem Trocknen wiegt man wieder und erhält so das Gewicht von der Eprouvette + der trockenen Substanz. Jetzt setzt man diese in den Apparat *A*, verschließt die Oeffnung mit einem gut passenden Kork, setzt die erwähnte Baumwollkappe darauf und läßt zur Sicherheit nahezu eine Stunde sieden. Während dieser Zeit steht der Apparat entfernt vom Calorimeter und durch einen Schirm getrennt. Man füllt inzwischen das Calorimeter mit Wasser, welches längere Zeit im Zimmer gestanden und daher möglichst dessen Temperatur angenommen hat, die Füllung geschieht mittelst einer geprüften Bürette. Die Menge des Wassers wird so genommen, daß der Wasserwerth des ganzen Calorimeters sammt Thermometer (dem eingetauchten Theile) und Rührer gerade 100 Grm. beträgt. Einige Minuten vor dem Einschütten der Substanz setzt man das Räderwerk in Gang und beginnt bald darauf die Temperaturbeobachtungen. Eine Uhr signalisirt die Intervalle von je 20 Sekunden. Man notirt die Temperatur am Anfang und Ende von 10 Dritteln Minuten. Die Zeit inzwischen benutzt man

zur Ablesung des Barometerstandes. Einige Secunden vor dem 10. Signale bringt man schnell den Apparat A zum Calorimeter, entleert nach Entfernung der Kappe und des Korkes durch Umkippen die Substanz im Augenblick des 10. Signales und stellt ihn wieder weg.

Da der Gang des Thermometers vor dem Einbringen der Substanz ohnedies ein äußerst langsamer ist, so stimmt die einige Secunden vor Eintritt des 10. Signales abgelesene Temperatur vollkommen mit der im Momente des Einschüttens vorhandenen überein. Von da notirt man von 20 zu 20 Secunden den Stand des Thermometers bis zum Eintritt des Maximums und dann noch so lange darüber hinaus, bis die Differenzen nahezu constant werden.

Zum Schluß wiegt man die von außen getrocknete Epreuve sammt den etwa zurückgebliebenen Spuren der Substanz und erhält so durch Subtraction die Menge derselben, welche ins Calorimeter gelangte.

Beim Umkippen hat man darauf zu achten, daß kein Theil des erhitzten Apparates mit dem Calorimeter-Gefäß oder dem Wasser in unmittelbare Berührung komme. Man verhindert dies durch einen Korkstreifen, den man in geeigneter Höhe auf dem Brettchen F befestigt.

Nicht alle Substanzen lassen sich unmittelbar in die Epreuve einfüllen. Leichte staubige Erden bleiben eine Zeit lang auf der Oberfläche des Wassers liegen, bis sie benetzt werden und untersinken.

Humusteiche Erden und Torf sinken gar nicht und erfordern also eigene Vorkehrungen. Um diesem Uebelstande abzuhelpen, schnitt ich aus Zinnfolie Streifen von 30<sup>mm</sup> Breite und 50<sup>mm</sup> Länge, wickelte dieselben um das Ende eines Bleistiftes, bog den vorstehenden Rand zusammen und erhielt so eine cylindrische Büchse, die ich noch vor dem Ausziehen des Bleistiftes in eine 40<sup>mm</sup> lange beiderseits offene Glasröhre steckte.

Jetzt wurde der Stift herausgedreht und die Substanz fest eingedrückt. Die oberen Ränder der Folie wurden eingebogen und schließlich der gefüllte Cylinder aus der

Röhre geschoben. Man erhält so leicht hinreichend feste Stücke, von denen 6 — 9 in der Eprouvete Platz finden.

Die verwendete Zinnfolie wird zuvor gewogen, um ihren Wasserwerth bestimmen zu können.

Bei sehr leichten Substanzen genügt auch diese Vorkehrung nicht. Ich stampfte dieselben in cylindrische Büchsen vom dünnsten Messingblech, deren Umfang gerade so groß war, daß sie in die Eprouvete paßten, ihre Höhe war gleich ihrem Durchmesser. Sie wurden mit Deckeln aus gleichem Materiale geschlossen. Von diesen Büchsen konnte man 5 — 6 in die Eprouvete bringen. Ihre Anwendung ist bequemer als die der Zinnfoliecylinder.

Bei Entleerung dieser Büchsen fand manchmal ein Verspritzen einiger Tropfen Wassers statt, was sonst nie eintrat. Ich vermied es durch Höherstellen des Calorimeters <sup>1)</sup>.

Zwei andere Fehlerquellen lassen sich beide zugleich eliminiren. Die eine ist die Absorption von Wärme durch Auflösung der in den Erden enthaltenen löslichen Salze, die andere, bedeutendere, die Erzeugung von Wärme durch die Benetzung.

Durch Anwendung von Terpentinöl statt des Wassers läßt sich der erste Fehler zwar vermeiden aber nicht bestimmen, weil die Benetzung durch Terpentinöl andere Wärmemengen frei macht als jene durch Wasser. Um die Größe des ersten Fehlers zu ermitteln, sammelte ich die bei einer Bestimmung verwendete Erde quantitativ auf einem Filter, trocknete und wiederholte die Bestimmung. Ich erhielt fast gleiche Zahlen, deren Differenz jedenfalls innerhalb der Beobachtungsfehler lag <sup>2)</sup>.

Den Fehler durch die Benetzung glaubte ich anfangs durch die beschriebenen Büchsen eliminiren zu können. Wirft man sie im gefüllten aber kalten Zustande in Was-

1) Manchmal ist es bequemer und sicherer, den Siedeapparat aus den Lagern zu nehmen und in freier Hand zu führen.

2) Eigentlich sollte hierbei auch die specifische Wärme der gelösten Salze und ihr Gewicht mit in Rechnung kommen. Es ist aber einleuchtend, daß ihr Einfluß ganz und gar verschwindend ist.

ser, so tritt kein oder nur sehr wenig Wasser in dieselben ein. Nach dem vorhergehenden Erhitzen auf  $100^{\circ}$  aber hineingebracht, saugen sie sogleich eine entsprechende Menge Wasser ein, da sich die Luft um circa  $\frac{1}{4}$  ihres Volums zusammenzieht. Das so eingesaugte Wasser wird dann durch die Wirkung der Capillarität durch die ganze Masse vertheilt und setzt also jedenfalls die ganze Benetzungswärme in Freiheit. Der Fehler wird also so nicht vermieden, dafür trägt das eintretende Wasser dadurch nicht wenig zur Genauigkeit der Bestimmungen bei, daß es die Wärmeabgabe sehr beschleunigt.

Ich eliminirte beide Fehler miteinander durch einen Gegenversuch mit einer gleichen Menge der Substanz von gleicher Temperatur mit dem Wasser. Zu diesem Zwecke stellte ich die gefüllte Eprouvete selbst eine Stunde oder noch länger in das Calorimeter, beobachtete dann unter Bewegung des Rührers den Gang des Thermometers, entleerte (natürlich ohne directe Berührung des Glases mit den Fingern) die Erde in das Wasser und beobachtete neuerdings den Gang des Thermometers.

Die Erwärmung betrug zwischen 0,1 bis zu 2,0 Theilstreichen, also ungefähr  $0,01^{\circ}$  bis  $0,16^{\circ}$  C. bei einer durchschnittlichen Substanzmenge = 20 Grm. Ich zog den gefundenen Werth jedesmal von dem berechneten Maximum ab. Hierbei wird nur die Hypothese angenommen, daß die Benetzungswärme gleich sey für die heiße und für die kalte Substanz, was wahrscheinlich nicht ganz richtig ist; der Unterschied kann aber nur verschwindend klein seyn.

Ich gehe nun über zur

#### Methode der Berechnung.

Eine Abweichung in der Berechnung der Versuche kann sich nur auf die Methode der Ermittlung jener Correction beziehen, welche wegen des Wärmeverlustes des Calorimeters an die Umgebung nöthig ist. Unter allen zu diesem Zwecke in Anwendung gebrachten Methoden halte ich

jedenfalls die von Regnault für die sicherste und genaueste.

Ich hatte das Glück dieselbe unter Regnault's persönlicher Anleitung bei Gelegenheit seiner noch nicht veröffentlichten Untersuchungen über den Werth des mechanischen Wärmeäquivalents kennen zu lernen. Die von H. Pape dagegen vorgebrachten Gründe konnten mich nicht überzeugen. Ich gebe im Folgenden eine, wie ich glaube, erschöpfende Darstellung dieser Methode, aus der ihre Vortrefflichkeit von Neuem hervorgehen dürfte.

Bei jedem Versuche sind drei Perioden zu unterscheiden. Die Anfangsperiode umfaßt eine gewisse Anzahl (5 oder 10) Zeitintervalle ( $\frac{1}{3}$  Minute) vor dem Vermischen, während welcher Zeit das Calorimeter einzig dem Einfluß der Umgebungs-Temperatur ausgesetzt bleibt. Die Mittelperiode umfaßt  $n$  Intervalle vom Einbringen der Substanz bis zum Eintritt des Maximums *und noch einige Intervalle darüber hinaus*, bis die Differenzen aufeinander folgender Ablesungen constant werden. Die Endperiode dauert von da an wieder 5 oder 10 Intervalle<sup>1)</sup>.

Es bedeute nun  $t$  die Mitteltemperatur der Anfangsperiode,  $v$  den mittleren Verlust an Wärme per Intervall während dieser Periode,  $t'$  und  $v'$  dasselbe für die Endperiode.

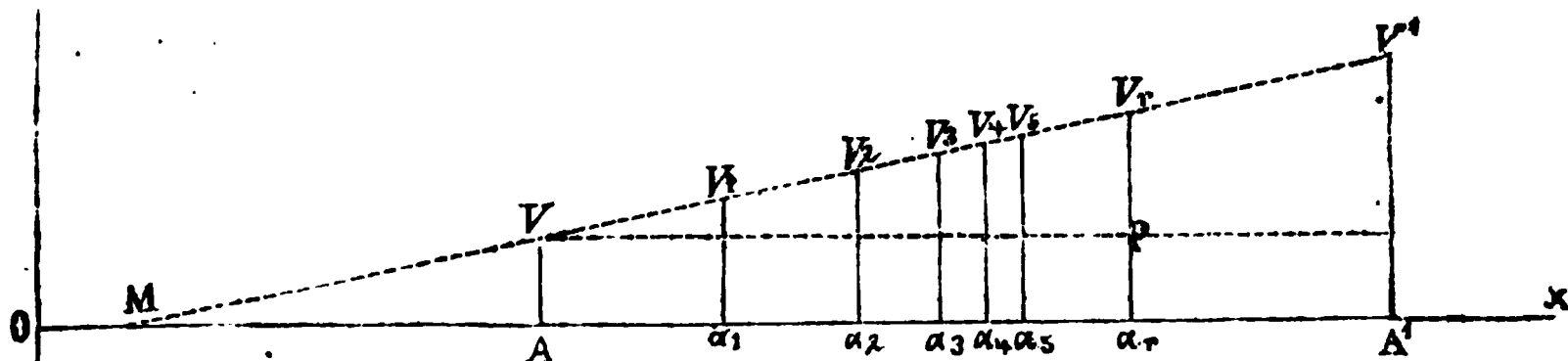
Die Temperatur am Ende des 1., 2., 3. Intervalles der Mittelperiode werde mit  $\theta_1, \theta_2, \theta_3$  bezeichnet. Demgemäß ist  $\theta_0$  die Anfangs- und  $\theta_n$  die Endtemperatur der Mittelperiode.

Endlich seyen  $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \dots, \tau_n$  die mittleren Temperaturen der einzelnen Intervalle, also  $\tau_1 = \frac{\theta_0 + \theta_1}{2}, \tau_2 = \frac{\theta_1 + \theta_2}{2}$   
 $\dots \tau_n = \frac{\theta_{n-1} + \theta_n}{2}.$

Man trägt nun auf der Abscissenaxe  $Ox$  auf:

1) Je nach der Dauer der Mittelperiode.





das Stück  $OA =$  der Mitteltemperatur der Anfangsperiode  $= t$

das Stück  $OA' =$  der Mitteltemperatur der Endperiode  $= t'$ .

Die Stücke  $Oa_1, Oa_2, Oa_3 \dots$  bis  $Oa_n$  gleich den Mitteltemperaturen  $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4 \dots \tau_n$ .

Als Ordinaten trägt man auf:  $AV =$  gleich dem mittleren Verluste per Intervall in der Anfangsperiode  $= v$ ,  $A'V' =$  demselben für die Endperiode  $= v'$ , nun verbindet man  $V$  und  $V'$  durch eine Gerade und bildet die Summe aller zu  $a_1, a_2, a_3 \dots a_n$  gehörigen Ordinaten. Diese Summe ist die gesuchte Correction  $C$ .  $\theta_n - \theta_0 + C$  ist die wahre Temperaturzunahme des Calorimeters  $= \Delta\theta$  und  $\theta_n + C$  das wahre Maximum resp. die Endtemperatur, welche bei Abschluß der äußeren Einflüsse eingetreten wäre.

Diese Construction gilt, wie man sieht, zunächst für den Fall, daß die Temperatur der Umgebung sich nicht ändert. Wäre das Newton'sche Gesetz vollkommen gültig, so ginge die Linie  $VV'$  in ihrer Verlängerung durch den Punkt  $M$ , vorausgesetzt, daß  $OM$  die Umgebungstemperatur darstellt. Kommt das Newton'sche Gesetz aber nicht zur Geltung, so tritt an die Stelle der Geraden  $V'M$  eine Curve, die durch  $M, V$  und  $V'$  geht.

In diesem Falle sieht man auf den ersten Blick, daß

die Sehne  $VV^1$  sich jedenfalls der Curve enger anschließen werde, als eine gerade Verbindungslinie von  $M$  nach  $V^1$ .

Ist nun aber die Temperatur der Umgebung nicht constant, so wird die Linie  $VV'$  durch eine gebogene zu ersetzen seyn, deren Krümmung nach oben oder nach unten gerichtet ist, je nachdem die Temperatur abnimmt oder zunimmt. Da nun diese Ab- oder Zunahme selbst nur sehr gering seyn kann, da man bei schnell sich verändernder Umgebungstemperatur ohnedieß keine Versuche anstellt, so kann die verursachte Krümmung nur eine sehr geringe seyn, und es muß daher immer noch die Sehne  $VV'$  dem Bogen sehr nahe kommen. Selbst wenn durch beide Ursachen, Nichtigkeit des Newton'schen Gesetzes und Aenderung der äußeren Temperatur oder auch noch aus anderen Gründen, die Curve eine ganz unregelmäßige wird, so sind wir nicht im Stande für ihre Ordinaten wahrscheinlichere Werthe anzugeben als die Werthe der Ordinaten der Geraden  $VV^1$ .

Man könnte statt der Temperatur  $\tau_1, \tau_2$  etc. die Temperaturdifferenzen zwischen diesen und den Umgebungstemperaturen als unabhängig Variable nehmen. Allein der Vorthail dieser Methode ist sehr zweifelhaft. Wie will man nämlich die Umgebungstemperatur messen: die Zimmertemperatur ist sehr merklich verschieden von derjenigen der Luftschichten, welche das Calorimeter unmittelbar umgeben, wie ich mich oft überzeugt habe. In der nächsten Umgebung selbst wechselt sie noch mehr je nach dem Grade der Nähe.

Bei großer Nähe oder gar völliger Berührung durch das Thermometer stört man den Gang des Versuches vollends und vermehrt die Wärmeverluste. Mit Einem Worte: die Umgebungstemperatur läßt sich genau bestimmen. Die oben beschriebene Construction berücksichtigt aber ihren Einfluß und bringt ihn mit dem wahrscheinlichsten Werthe in Rechnung. Gerade hierin liegt ein Hauptvorzug dieser Methode. Sie bietet aber noch den weiteren Vorthail, daß sie das Umrechnen aller Einzeltemperaturen aus den ab-

gelesenen Divisionen in Celsius-Grade unnöthig macht; nur die beiden Gröſsen  $\Delta\theta$  und  $\theta_n + C$  sind umzurechnen.

Statt der wirklichen graphischen Ausführung der obigen Construction kann man eine Formel benutzen, die sich mit Leichtigkeit daraus ableiten läſt. Man hat für irgend eine Ordinate:

$$\begin{aligned} a, V, &= A V + p V, \\ &= A V + \frac{A_1 V^1 - A V}{A A'} p V \\ &= v + \frac{v^1 - v}{t^1 - t} (\tau_r - t). \end{aligned}$$

Für die Summe aller Ordinaten hat man demnach

$$C = n v + \frac{v^1 - v}{t^1 - t} [\tau_0 + \tau_1 + \tau_2 + \dots + \tau_n - n t]$$

und da

$$\tau_0 = \frac{\theta_0 + \theta_1}{2}, \tau_1 = \frac{\theta_1 + \theta_2}{2} \dots \tau_n = \frac{\theta_{n-1} + \theta_n}{2}$$

ist

$$\begin{aligned} C &= n v + \frac{v^1 - v}{t^1 - t} \left[ \theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + \dots + \theta_{n-1} + \frac{\theta_1 + \theta_n}{2} - n t \right] \\ &= n v + \frac{v^1 - v}{t^1 - t} \left( \sum_{n-1}^1 \theta + \frac{\theta_0 + \theta_n}{2} - n t \right). \end{aligned}$$

Ist die Temperaturveränderung während der ersten oder letzten Periode  $= 0$ , oder zeigt sich eine Zunahme statt eines Verlustes, so ist statt  $v$  oder  $v'$  beziehungsweise Null  $+ v$  oder  $- v'$  zu setzen. Unter dieser Bedingung giebt die abgeleitete Formel immer ein richtiges Resultat, mag dann die Temperatur der Umgebung, unter, ober oder zwischen  $t$  und  $t^1$  stehen.

Die gefundene Correction  $C$  wird, wie bereits bemerkt, zur Differenz  $\theta_n - \theta_0$  addirt respective davon subtrahirt, wenn sie negativ ausfällt. Die Gröſſe  $\theta_n - \theta_0 + C = \Delta\theta$  wird also ganz unabhängig von dem beobachteten Maximum gefunden. Wenn vom eingetauchten Körper noch Wärme in das Wasser übergeht, wenn dessen Temperatur schon im Sinken begriffen ist, so hat dies auf die Richtigkeit des nach dieser Methode berechneten Resultates gar keinen Einfluß, denn es wird dabei nur vorausgesetzt, daß in der

obigen Figur die gerade Linie  $VV^1$  noch eine ganz kurze Strecke über  $V^1$  hinaus mit der besprochenen Curve zusammenfalle.

Der numerische Werth von  $C$  schwankte bei meinen Versuchen zwischen 0 und 1 Scalentheile des Thermometers, sehr selten erreichte es 2. Man sieht daraus, daß die Genauigkeit der Berechnung dieser GröÙe nach obiger Formel weit mehr als ausreichend, und daß man berechtigt ist, sie für die meisten Fälle noch mehr zu vereinfachen.

Die Temperaturüberschüsse der aufeinanderfolgenden Intervalle der Mittelperiode über die Anfangstemperatur steigen bis gegen das Maximum, wie die Beobachtung ergibt, immer ungefähr wie die Ordinaten einer Parabel.

Ihre mittlere Höhe beträgt demnach nahezu  $\frac{2}{3}$  der höchsten Ordinate. Hieraus folgt die Berechtigung, für jene abgekürzte Rechnungsweise, nach welcher Regnault für den mittleren Temperaturüberschuß des Calorimeters über die Umgebung während der ersten halben Minute nach dem Vermischen den Werth  $\frac{2}{3}(\theta^1 - \theta_0)$  annimmt<sup>1)</sup>.

Für jene Methode, nach welcher man dem Wasser eine Anfangstemperatur giebt, die ebenso viel unter der Umgebungstemperatur liegt, als die Schlusstemperatur darüber, folgte aus Obigem, daß man in den meisten Fällen der Wahrheit näher käme, wenn man die Anfangstemperatur ungefähr doppelt so tief unter der Umgebung nähme, als die Schlusstemperatur darüber liegt.

Meine Versuche sind alle nach der oben abgeleiteten Formel für  $C$  berechnet. Die weitere Rechnung bietet nichts Neues. Zum leichtern Verständniß will ich noch einen Versuch vollständig ausführen.

Wasserwerth des Calorimeter-Gefäßes sammt

Rührer und Thermometer = 2,50 Grm.

Gewicht des Wassers 97,50 „

Gesamtwasserwerth 100,00 Grm.

1) Pogg. Ann. Bd. CXXII, S. 280.

Substanz: Feinkörniger Kalksand bei 100° getrocknet  
 wog in fünf Büchsen eingestampft sammt  
 diesen 31,423 Grm.  
 die Büchsen allein 10,654 „  
 Gewicht der Substanz = 20,769 Grm.

Mit der specifischen Wärme für Messing = 0,0939 berechnet sich für die Büchsen ein Wasserwerth = 1,0004. Da sie aber mit Zinn gelöthet waren, mußte der wahre Werth etwas kleiner seyn. Ich fand ihn durch einen eigenen Versuch = 0,8692<sup>1)</sup>.

Die weiteren Beobachtungsdaten waren folgende:

Reducirter Barometerstand = 699,6<sup>mm</sup>. — Dauer eines Intervalles  
 = 20 Secunden.

	Signal	Temperatur in Theilstreichen des Ther- mometers	
I. Periode	0	162,6	
	10	162,9	= $\theta_0$ (Moment des Eintauchens)
	11	185,0	
	12	200,0	
	13	206,1	
II. Periode	14	209,5	
	15	210,7	
	16	211,3	
	17	211,5	Differenz
	18	211,5	0
	19	211,5	0
	20	211,5	0
	21	211,5	0
	22	211,4	- 0,1
			- 0,1

Von dem 22. Signale an beginnt das regelmässige Sinken der Temperatur, man wählt also 211,4 als  $\theta_n$ .

Die Mitteltemperatur der Anfangstemperatur ist

$$\frac{162,6 + 162,9}{2} = 162,75 = t$$

ferner ist:

$$\frac{162,6 - 162,9}{10} = -0,03 = v$$

Für die Endperiode hat man

$$\frac{211,4 + 210,5}{2} = 210,95 = t'$$

$$\frac{211,4 - 210,5}{8} = +0,11 = v'$$

1.) Durch Annahme dieses Werthes ist zugleich auch jener Fehler eliminiert, der etwa aus einem Wärmeverlust dieser Büchsen während des Füllens entstehen könnte.

III. Periode	Signal	Temperatur in Theilstrichen des Ther- mometers			
			Differenz	$\sum_{n=1}^n \theta$	
			$-0,1$	$\frac{\theta_0 + \theta_n}{2}$	$= 2280,1$
	23	211,3			$= 187,15$
			$-0,1$	Summe	$= 2467,25$
	24	211,2		da $n=12$ ,	
			$-0,1$	ist $nt$	$= 1953,00$
	25	211,1		Differenz	$= 514,25$
			$-0,1$	Multiplieirt mit	
	26	211,0		$v - v'$	$= 0,14$
			$-0,1$	Product	$= 71,995$
	27	210,9		dividirt durch	
			$-0,1$	$t^1 - t$	$= 48,20$
	28	210,8		Quotient	$= 1,49$
			$-0,2$	$nv$	$= -0,36$
	29	210,6		Summe	$= 1,13 = C$
			$-0,1$		
	30	210,5			

$$\Delta\theta = \theta_n - \theta_0 + C = 211,4 - 162,9 + 1,13 = 49,63$$

$$\text{Wahre Schlufstemperatur} = \theta_n + C = 212,53$$

$$\text{Null-Punkt des Thermometers} = 24,70$$


---


$$187,83.$$

Die Erhöhung der Temperatur durch die Benetzungswärme wurde gefunden  $= 0,1$  Theilstriche. Nach Anbringung dieser Correction und Umrechnung in Celsiusgrade mittelst des Reductionsfactors (1 Theilstrich  $= 0,0858$  Celsiusgrade) findet man

$$\text{die wahre Temperaturerhöhung } \Delta\theta = 4^{\circ},25 \text{ C.}$$

$$\text{„ „ Schlufstemperatur } \theta_n + C = 16^{\circ},10 \text{ C.}$$

$$\text{die Temperatur des Dampfes } T \text{ ergibt sich zu } 97^{\circ},70 \text{ C.}$$

Aus diesen Daten berechnet sich die spec. Wärme

$$S = \frac{1}{20,769} \left[ \frac{100 \times 4,25}{97,70 - 16,10} - 0,8692 \right] = 0,2089.$$

Grad der Genauigkeit der Resultate.

Es dürfte das bisher Vorgebrachte genügen, um einsehen zu lassen, daß die benutzte Methode in Bezug auf ihre Genauigkeit jedenfalls mehr leistet, als der im Eingange der Abhandlung angegebene Zweck beansprucht.

Wenn ich dennoch darangehe, den Grad der Genauigkeit noch näher zu ermitteln, so geschieht dies mehr für künftige Arbeiten, bei deren Veröffentlichung ich mich dann auf diese Untersuchung berufen kann.

Fehler können im Allgemeinen begangen werden

- 1) durch die Unsicherheit der Wägungen. Da diese jedenfalls bis auf Ein Milligramm richtig sind, so ist der daraus entspringende Fehler außerordentlich klein. Eine einfache Rechnung zeigt, daß die daraus entspringende Unsicherheit in Bestimmung des Wasserwerthes des Calorimetergefäßes nur  $\frac{1}{200000} = 0,000005$ , die bei der Wägung der Substanz nur etwa  $\frac{1}{20000} = 0,00005$  des Schlusresultates erreicht.
- 2) Bei Messung der Wassermenge kann höchstens ein Fehler  $= \frac{1}{2000}$  begangen werden, was im Schlusresultat ebenfalls  $\frac{1}{2000} = 0,0005$  des gefundenen Werthes beträgt.
- 3) Die Gleichheit der Temperatur im Innern der Eprouvette und im Dampf war durch ein Thermometer constatirt worden, das  $\frac{1}{50}$  Grad C. abzulesen gestattete. Die Differenz der Temperaturen könnte also doch noch  $0,02^\circ$  C. betragen. Dies verursacht im ungünstigsten Falle (wenn die Abkühlung der Substanz nur  $80^\circ$  beträgt) einen Fehler von  $\frac{1}{4000} = 0,00025$  des Schlusresultats.
- 4) Eine unrichtige Angabe oder Ablesung des Barometerstandes um  $\frac{1}{10}$  Millimeter verursacht einen Fehler von  $\frac{1}{40000} = 0,000025$  des Schlusresultats.
- 5) Der wichtigste Fehler entsteht durch die Unsicherheit in der Ablesung des Calorimeter-Thermometers. Sie beträgt  $\frac{1}{10}$  einer Division. Der dadurch im Resultat entstehende Fehler ist immer sehr nahe verkehrt proportional der GröÙe von  $\Delta\theta$ . Er erreicht im ungünstigsten Falle, wenn die Fehler der obern und untern Ablesung sich addiren, die GröÙe  $\frac{2}{10\Delta\theta}$  (wobei das  $\Delta\theta$  in Divisionen des Thermometers zu nehmen ist). Es folgt hieraus, da, einige besonders un-

günstige Fälle abgerechnet, das  $\Delta\theta$  immer nahe bei 50 Divisionen erreicht, ein Fehler von  $\frac{2}{1000}$  bis  $\frac{4}{1000}$  des Schlusresultates.

- 6) Die Wärmeaufnahme des Calorimeters durch Ausstrahlung von Seite des Siedeapparates im Augenblicke des Einschüttens war durch directe Versuche gleich Null gefunden worden.

Ebenso sieht man ein, daß die Wärmezufuhr von Seite des Beobachters, so wie auch die durch das Rühren erzeugte, wenn sie überhaupt noch von Einfluß wären, bereits durch die Rechnungsmethode berücksichtigt sind, da sie auch während der Anfangs- und Schlussperiode stattfinden müßten.

- 7) Nun bleiben noch die Fehler, welche

$a$  von der nicht absoluten Genauigkeit der Calibrirung des Thermometers und  $b$  von der unrichtigen Ermittlung der GröÙe  $C$  abstammen können. Da sie nicht berechnet werden konnten, so suchte ich ihren Einfluß durch besondere, gleich mitzutheilende Versuche mit ein und derselben Substanz auszumitteln, wobei  $a$  verschiedene Stellen der Thermometerscale benutzt und  $b$  die GröÙe der Correction  $C$  theils durch verschiedene Stellung der Umgebungstemperatur, theils durch verschiedene Zertheilung des Körpers modificirt wurden.

Bevor ich diese Versuche mittheile, will ich die in Punkt 1 — 6 aufgezählten Fehler summiren und einige Schlüsse daraus ziehen.

Die aufgeführten Fehler betragen also einen aliquoten Theil des Schlusresultates, der durch die folgenden Zahlen ausgedrückt ist.

Aus 1	{	0,000005
		0,000050
» 2		0,000500
» 3		0,000250
» 4		0,000025
» 5		0,004000
<hr/>		
Summe 1 — 4	=	0,000830
Ganze Summe	=	0,00483.



Bei einer Substanz mit der specifischen Wärme  $= 0,2$  entsteht dadurch ein Fehler:

$$\text{durch } 1 - 4 = 0,00016$$

$$\text{Im Ganzen} = 0,00096.$$

Die Fehler 1 — 4 afficiren also im ungünstigsten Falle die vierte Decimale um circa  $1\frac{1}{2}$  Einheiten, während der Fehler aus 5, d. i. der bei der Bestimmung des  $\Delta\theta$  resp. Ablesung des Thermometers begangene im ungünstigsten Falle fast eine Einheit der dritten Decimale erreicht.

Es folgt aus diesen Zahlen:

Erstens: dass die Gränze der erreichbaren Genauigkeit vor allem durch die Empfindlichkeit des Thermometers und die Grösse des  $\Delta\theta$  bedingt wird. Wird daher, wie es z. B. bei den Bestimmungen von Pape der Fall war, ein Thermometer benutzt, welches nur  $\frac{1}{50}^{\circ}\text{C.}$  abzulesen gestattet, so begeht man dadurch einen Fehler, der bedeutend grösser ist, als jener der durch die Aufserachtlassung der übrigen Fehlerquellen entsteht. Bei den Bestimmungen von Pape beträgt in jenen Versuchsreihen, bei welchen die zu prüfende Substanz selbst erhitzt wird (die andern Versuche sind natürlich bei weitem weniger genau), die Temperaturerhöhung im Maximum 22 Divisionen  $= 4^{\circ},4\text{ C.}$ , im Mittel circa 15 Divisionen  $= \text{circa } 3^{\circ}\text{ C.}$  Da nun beim Ablesen dieser 22 resp. 15 Divisionen ein Ablesefehler von 0,2 Divisionen begangen werden konnte, so sind diese Werthe nur auf  $\frac{2}{220}$  resp.  $\frac{2}{150}$  sicher, und es resultirt daraus eine Unsicherheit von  $\frac{1}{110}$  (im ungünstigsten Falle) und  $\frac{1}{75}$  (im Mittel) des gefundenen Werthes. Eine unrichtige Bestimmung der Erhitzungstemperatur des Körpers um mehrere Hundertel Grade bringt einen Fehler hervor, der gegen den eben nachgewiesenen fast verschwindend klein ist, ja man müßte die Erhitzungstemperatur wenigstens um einen ganzen Grad irrig bestimmen, um einen ungefähr gleich grossen Fehler zu begehen, wie ihn Pape mit seinem Thermometer nicht vermeiden kann. Die ganze Genauigkeit, mit der man in Neumann's trefflichem Erhitzungsapparat einen Fehler in Bestimmung der Erhitzungs-

temperatur von  $\frac{1}{100}$  Grad C. vermeidet, ist vergeudet und überflüssig, wenn man hinterher sich einem Fehler aussetzt, der über 80 *Mal* so groß werden kann.

Es ist bekanntlich die Aufgabe des Experimentators seine Versuche so einzurichten, daß die Fehler der Einzelmessungen einen möglichst gleichen Einfluß im Schlusresultate hervorbringen, so zwar, daß er den größten Fehler auch durch solche Mittel zu verkleinern sucht, welche die kleineren Fehler um Einiges vergrößern. Er wird in dieser Weise so fortfahren, als sich ihre Summe einem Minimum nähert. Diefß leistet Regnault's Apparat; verursacht er auch einen kleinen Fehler durch die weniger genaue Ermittlung der Erhitzungstemperatur, so vergrößert er dafür den Werth des  $\Delta\theta$ , weil er größere Mengen von Substanz aufzunehmen gestattet, und verkleinert dadurch gerade jenen Fehler, der vom größten Einfluß seyn muß. Wenn also H. Pape versichert, daß »seiner Methode bis jetzt keine Fehlerquellen nachgewiesen seyen und er selbst im Laufe seiner Beobachtungen keine habe entdecken können«, so möchte ich darauf aufmerksam machen, daß eine solche Fehlerquelle in der zu geringen Empfindlichkeit des angewendeten Thermometers in Verhältniß zu der zu messenden Temperaturerhöhung zu suchen sey. Die von H. Pape im Mittel erreichbare Sicherheit wurde oben zu  $\frac{1}{75}$  berechnet. Bei den Versuchen von Regnault ist diese Sicherheit im Durchschnitt bedeutend größer. So z. B. ist sie bei den zuletzt mitgetheilten Bestimmungen am Kalkspath mindestens  $\frac{1}{250}$ , da das  $\Delta\theta$  immer nahe gleich  $5^{\circ}$  C. betrug und das Thermometer nahe  $\frac{1}{100}^{\circ}$  C. abzulesen gestattete.

Aus den im Vorstehenden entwickelten Gründen muß ich also ungeachtet der Gegenerwiderung des H. Pape die Ansicht aussprechen, daß seine Versuche nicht den Anspruch auf eine größere Genauigkeit als jene Regnault's erheben können, und daß sie an einem Fehler leiden, der sich vermeiden läßt.

Es versteht sich von selbst, daß ich durch diese Kritik

den Werth der höchst interessanten und mühsamen Untersuchungen des H. Pape über die specifische Wärme wasserfreier und wasserhaltiger schwefelsaurer Salze nicht zu beeinträchtigen beabsichtige, sondern lediglich in dem Interesse handle, die Methoden zur Ermittlung der spec. Wärme auf einen möglichst hohen Grad der Vollkommenheit zu bringen.

Ich habe oben für die Summe jener Fehler, welche sich einer Rechnung unterziehen lassen, das Maximum  $= \frac{4}{1000}$  abgeleitet. Ich beschreibe nun jene Versuche, die mir die Ueberzeugung verschafft haben, daß die übrigen noch vorhandenen, die sich nicht berechnen lassen, auf dieses Maximum keinen wesentlichen Einfluß ausüben. Außerdem halte ich dieselben für sehr geeignet, zur Erledigung der oben besprochenen Kontroverse einiges beizutragen.

#### Controlbestimmungen an isländischem Kalkspath und an Wasser.

Ich nahm Spaltungsstücke von vollkommen reinem und durchsichtigem isländischem Kalkspathe, in der GröÙe, daß sie eben in die Eprouvete eingeführt werden konnten (mit etwa .7 Millimeter langen Kanten) und bestimmte in zwei Versuchen mit möglichster Sorgfalt ihre spec. Wärme. Hierauf spaltete ich sie noch weiter, bis ihre Kanten eine durchschnittliche Länge von 5 Millimeter hatten. Mit diesem Materiale führte ich bei verschiedenen Anfangstemperaturen fünf Bestimmungen aus. Nun spaltete ich neuerdings in Stücke mit ungefähr 3 Millimeter Kantenlänge, und machte damit zwei Versuche. Endlich verwandelte ich sie in gröÙliches Pulver, füllte damit fünf der oben beschriebenen Messingbüchsen und erhielt so eine letzte Bestimmung. Hierbei wechselte natürlicherweise die Dauer bis zum Eintritt des scheinbaren Maximums und zwar von 20 bis 60 Secunden. Beim gepulverten Kalkspathe, wo die Leitungsfähigkeit am geringsten war, dauerte dieß 110 Secunden, also über 5 Mal so lange als in den Fällen, wo das Maximum am schnellsten eintrat. Die Dauer der Mittelperiode wurde immer um 20 bis 40 Secunden länger als die bis

zum Eintritt des Maximums gewählt, je nachdem der Gang des Thermometers früher oder später constant wurde.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate der Beobachtung und Rechnung.

(Hier folgt nebenstehende Tabelle.)

Die vorstehenden Zahlen sprechen sehr deutlich.

Man sieht vor Allem, daß die Mittelwerthe der spec. Wärmen für die drei verschiedenen Grade der Zertheilung in vier *Decimalen* übereinstimmen, daß die Verschiedenheit in dem Betrage der Correction, welche vom kleinsten Werthe 0,1 bis zum Zehnfachen variirt, keinen merklichen Einfluß auf das Resultat ausübt; denn ordnen wir die Werthe nach der GröÙe der Correctionen:

0,1	. . .	0,2063	}	0,2057
0,15	. . .	0,2057		
0,2	. . .	0,2057		
0,3	. . .	0,2055		
0,3	. . .	0,2053		
0,3	. . .	0,2055	}	0,2058
0,4	. . .	0,2060		
0,5	. . .	0,2057		
0,6	. . .	0,2058		
1,0	. . .	0,2060		

so giebt die erste Gruppe bis auf 0,0001 dasselbe Mittel wie die zweite.

Auf gleiche Weise überzeugt man sich von der Unabhängigkeit des Resultates von der Scalenabtheilung am Thermometer, innerhalb welcher die Beobachtung des  $\Delta\theta$  vorgenommen wurde.

Berechnet man nach den Methoden der Wahrscheinlichkeitsrechnung den *wahrscheinlichen Fehler* des Mittels aller 10 Werthe (wobei man die Gewichtszahlen derselben, welche ohnedieß nicht viel abweichen, einander gleich setzt), so findet man zunächst die Summe der Fehlerquadrate

$$M = 0,00000079$$

	3mm langen Stücken	in Pulverform eingeschlossen in 5 Messinghülsen
Ordnungszahl des Vers.	III.	IX. X.
Gewicht der Substanz Grammen	0,2414	31,7420 21,7766
Auf 0° reducirter Barostand	2,93	701,93 705,36
Lufttemperatur in Grad	0,20	10,04 10,65
Berechnete Temperatur Dampfes (T)	7,83	97,79 97,92
Anfangstemperatur in des Thermometers (θ)	2,8	151,2 146,9
Endtemperatur in Thermometers (θ)	1,5	212,9 197,9
Beobachtete Temperatur Zunahme (Δθ)	8,7	61,7 51,0
Berechnete Correction (C)	0,6	0,5 1,0 Benetzungswärme = 0,2
Corrigirtes Δθ in Graden Cels.	9,3 0°,088	62,2 = 5°,3368 51,8 **) = 0°,4444
Corrigirte Endtemperatur in Graden Cels.	0,08	16°,19 14°,93 Wasserwerth der Büchsen = 0,8692
Berechnete specifische Wärme	0,2058	0,2057 0,2060
0,20575		

\*) Die Gleichung  $C = (D - 24) = 52,0 = 4°,4616$  Cels.  
C die Grade . Endtemperat. = 14,946  
Wärme = 0,2071



und weiter nach der Formel

$$F = \frac{0,67448 \sqrt{M}}{n}$$

den wahrscheinlichen Fehler

$$F = 0,0000599;$$

die spec. Wärme des isländischen Kalkspaths ist also nach meinen Versuchen *wahrscheinlich* zwischen 0,20581 und 0,20569.

Diese Zahl bedarf noch einer kleinen Correction.

Die mittlere spec. Wärme des Wassers zwischen 10° C. und 15° C., in welchen Raum das beobachtete  $\Delta\theta$  fällt, ist nicht genau = 1. Man findet für dieselbe mittelst Regnault's Formel:

$$C_{r-t} = 1 + 0,00002 (t' + t) + 0,0000003 (t'^2 + t' t + t^2)$$

den Werth 1,00064, mit welchem also unser Mittelwerth zu multipliciren ist. Man erhält somit aus obigen Versuchen als definitiven Werth für die spec. Wärme des isländischen Kalkspaths die Zahl . . . . . 0,20588

Regnault fand im Mittel aus 18 Bestimmungen 0,20694 <sup>1)</sup>

Kopp " " " " 4 " 0,206 <sup>2)</sup>

Diese Zahlen stimmen untereinander so gut, daß dadurch die von H. Pape aus Neumann's Untersuchungen citirte Zahl 0,202 bedeutend an Wahrscheinlichkeit verliert.

Rechnet man die ältern Versuche Regnault's, welche im Mittel einen noch um Etwas höhern Werth geben dazu, so ist nun bereits durch mehr als 30 sorgfältige Versuche nachgewiesen, daß die spec. Wärme des Kalkspats mindestens höher als 0,205 liegen müsse.

Der Abstand der Zahl 0,202 von dem Mittelwerthe meiner Versuche ist über 4 Mal so groß, als der Fehler, den

1) Es sind dies jene 18 Bestimmungen, welche Regnault zu seiner Erwiderung auf Pape's Kritik im CXXII. Bande der Poggend. Ann. veröffentlicht hat.

2) Ich lege auf dieses Mittel kein großes Gewicht, da die Versuche Kopp's zu ganz andern Zwecken als zu Normalbestimmungen unternommen wurden, und deshalb nicht den Grad der Genauigkeit erreichen, der hier in Betracht kommt.

man bei meinem Verfahren nach der obigen Betrachtung im allernüthigsten Falle begehen könnte.

Aufmerksam gemacht durch eine Anmerkung Bohn's im Jahresbericht der Chemie 1864, habe ich nachträglich die Originalabhandlung Neumann's selbst nachgesehen und finde daselbst folgende Angaben über den Kalkspath.

#### I. Versuchsreihe.

Im Kästchen	Frei
0,2015	0,2091
	0,2096

#### II. Versuchsreihe.

(von Neumann selbst als verlässlicher bezeichnet)

0,203

0,206

0,2050

0,2050

0,2057

0,2030

---

0,2046.

Hr. Pape hat nun die zweite verlässlichere Versuchsreihe bei Seite gelassen und einen Werth aus der ersten citirt. Aber auch aus dieser nahm er jenen mit 0,2015 heraus, der aus doppeltem Grunde der unwahrscheinlichere ist: Einmal weil die Substanz im Kästchen eingeschlossen war, dann, weil dieser Werth vereinzelt steht, während von den mit der freien Substanz ausgeführten Versuchen zwei gutstimmende Resultate vorlagen. Gerade diese stimmen aber auch mit dem Regnault'schen Werthe überein. Es ist daher um so weniger ein Grund vorhanden, ihm den andern Werth 0,2015 vorzuziehen.

Würde man von den obigen Resultaten der zweiten Versuchsreihe Neumann's die beiden offenbar irrigen Resultate 0,203 entfernen, so erhielt man aus den übrigen als Mittel die Zahl 0,20542, welche mit den von mir gefundenen sehr nahe übereinstimmt.

Es wäre nun nur noch die kleine (im Mittel 0,001)



betragende Differenz zu erklären, welche zwischen Regnault's Resultaten und den meinigen stattfindet.

• Ich bin geneigt, sie ganz geringen Verschiedenheiten des Kalkspaths zuzuschreiben. Oder sollte sie doch auf einem kleinen constanten Fehler beruhen, der meinem Verfahren anklebt? Um mir hierüber vollkommene Beruhigung zu verschaffen, wählte ich als entscheidendsten Versuch die Bestimmung der specifischen Wärme des Wassers selbst.

Ich füllte drei sehr dünn aufgeblasene Kügelchen von Glas mit destillirtem Wasser, so daß noch eine kleine Luftblase zurückblieb, und schmolz sie vollständig zu.

Drei Wägungen ergaben das Gewicht des Wassers und des Glases.

Ich fand:

Glaskügelchen mit Stiel ohne Wasser = 1,6675

„ ohne „ mit „ = 5,7970

„ mit „ mit „ = 6,9162

Wasser = 5,2487

Glas = 1,5483

dessen Wasserwerth = 0,3050

Die Versuche wurden wie sonst ausgeführt.

	I. Versuch.	II. Versuch.
Barometerstand (auf 0° red.)	703,99	704,70
Lufttemperatur	11°,10	10,61
Dampftemperatur	97°,87	97,90
Anfangstemperatur	152,3	152,4
Endtemperatur	204,8	204,8
Beobacht. $\Delta\theta$	52,4	52,4
Correction	1,2	1,2
Corrig. $\Delta\theta$	53,6	53,6
	= 4°,598 C.	= 4°,598 C.
•Corrig. Endtemperatur	15°,55 C.	15°,55 C.
Spec. Wärme	= 1,0060	1,0056

Auf die spec. Wärme des Wassers bei 0° als Einheit umgerechnet, ergibt sich

1,00664

1,00624

Dies ist die mittlere spec. Wärme des Wassers zwischen  $15^{\circ},6$  C. und  $97^{\circ},9$ .

Aus Regnault's Formel berechnet man für dieselbe	
den Werth . . . . .	1,00568
Obige Zahlen geben im Mittel . . . . .	1,00644
	Differenz = 0,00076

Beim Kalkspath, dessen spec. Wärme nahe  $\frac{1}{2}$  von der des Wassers beträgt, wäre der daraus entstehende Fehler . . . . . = 0,00015

Er ist nicht bloß verschwindend klein, sondern auch nach entgegengesetzter Seite liegend, denn durch seine Berücksichtigung werden die Resultate kleiner.

Bei diesen beiden Versuchen war, da zufällig ganz die gleiche Anfangstemperatur getroffen wurde, der Gang der Zahlen ganz derselbe. Als ich eine dritte Bestimmung unter abgeänderten Umständen anstellen wollte, explodirte ein Kügelchen beim Einschütten, so daß der Versuch vereitelt wurde. Da die beiden ersten Versuche so befriedigend unter einander und mit dem berechneten Werthe übereinstimmten, begnügte ich mich mit denselben. Der Wasserwerth des Glases war mit Zugrundelegung der spec. Wärme 0,197 berechnet worden. Ein Versuch ihn ebenfalls direct zu bestimmen, scheiterte daran, daß die dünnen Splitter nicht vollständig und schnell genug untersanken. Bei dem geringen Gewichte des angewendeten Glases würde aber auch eine ziemlich bedeutende Abweichung in der spec. Wärme des Glases keinen merklichen Einfluß auf das Resultat ausüben.

Aus diesem Versuche folgt zweierlei: Einmal die Abwesenheit eines constanten Fehlers, mithin die Wahrscheinlichkeit für die Richtigkeit der andern Bestimmungen; zweitens die Empfindlichkeit und Vortrefflichkeit des angewendeten Regnault'schen Apparates überhaupt, welcher, trotz seiner Einfachheit und ausnehmenden Billigkeit, so genaue Bestimmungen gestattet, wie sie die Ermittlung der Aenderung der Wärmecapacität mit der Temperatur erfordert.

Nach dieser Abschweifung, bei der ich mich länger auf-

gehalten, als ich ursprünglich beabsichtigte, gehe ich nun an die Mittheilung der

**Resultate der Untersuchung der spec. Wärme der Bodenarten.**

Nachdem ich mich bei Beschreibung der Methode und der Berechnung so ausführlich ausgesprochen, halte ich die Mittheilung des Details der folgenden Bestimmungen für überflüssig. Die folgende Tabelle enthält die Charakterisirung der untersuchten Erden, insbesondere die Angabe der geognostischen Zusammensetzung des Materials durch dessen Verwitterung sie entstanden sind. Die erste Zahlencolumnne enthält die Werthe der spec. Wärmen der bei 100° getrockneten Erden. Die zweite ihren Wassergehalt im lufttrockenen Zustande, die dritte die für diesen Zustand berechnete spec. Wärme. Bezeichnen  $S$ ,  $p$ ,  $S_1$  diese drei Werthe, so besteht die Relation:

$$S_1 = S + \frac{p}{100} (1 - S).$$

Die aufgeführten Resultate sind meist Mittelwerthe von zwei oder noch mehreren Versuchen; die durchschnittlich in Anwendung gebrachte Substanzmenge war so groß, daß das 10 40 bis 60 Theilstriche des Thermometers betrug. Nur beim Torf war dasselbe geringer ( $= 31$ ), sein Werth ist daher etwas weniger, für den vorliegenden Zweck aber jedenfalls hinreichend verläßlich.

Beschreibung der Erde und Fundort derselben	Specifische Wärme der bei 100° getrockneten Substanz	Wasser-verlust bei 100° in Proc.	Specifische Wärme der luft-trockenen Substanz
<i>Flusssand</i> von den Pufsten östlich von Pest (Herminenfeld) feines gelbes Sandpulver ohne Humus . . . . .	0,1923	0,27	0,1945
<i>Alluvialsand</i> vom Donauufer bei Mautern in Niederösterreich humusfrei . .	0,2140	0,30	0,2163
Sand von der Türkenschanze bei Wien, <i>tertiäre Sandhügel</i> , humusfrei . . .	0,2029	0,41	0,2062

Beschreibung der Erde und Fundort derselben	Specifische Wärme der bei 100° getrockneten Substanz	Wasser- verlust bei 100° in Proc.	Specifische Wärme der luft-trockenen Substanz
<b>Kalksand</b> . . . . .	0,2081	—	—
Erde von den <b>Sandsteingebirgen</b> des <b>Wienerwaldes</b> bei <b>Dornbach</b> , hellbraunes feines Pulver . . . . .	0,2503	2,35	0,2679
Erde vom <b>Anninger, Kalkberge</b> im <b>Wienerwalde</b> . Mittelbraunes grobes Pulver . . . . .	0,2829	3,00	0,3044
Erde von der <b>Ginselhöhe</b> bei <b>Scheibbs, Kalkberg</b> in den <b>niederösterreichischen Voralpen</b> ( <b>Aptychenkalk</b> ), hellbraunes, feines Pulver . . . . .	0,3161	2,00	0,3298
Erde vom <b>Oetscher, Kalkalpe</b> in <b>Unterösterreich</b> . Hellbraune, ziemlich harte Körner . . . . .	0,2829	3,49	0,3075
Erde vom <b>Granitplateau</b> im <b>Mühlviertel</b> in <b>Oberösterreich</b> . . . . .	0,3489	1,51	0,3587
Erde von den <b>Schiefergehängen</b> des <b>Donauthales</b> bei <b>Dürenstein</b> ( <b>Gneufs</b> ) . . . . .	0,2147	1,41	0,2258
Erde vom <b>Serpentinstock</b> am <b>Südrande</b> des <b>böhmisch-mährischen Gebirgsplateaus</b> . . . . .	0,2793	1,00	0,2821
Erde vom <b>Kaiserstein</b> , dem <b>Gipfel</b> des <b>niederösterreichischen Schneeberges</b> ; dunkelbraune, sehr leichte und sehr <b>humusreiche</b> Krume; geognost. Unterlage: <b>Isokardienkalk</b> . . . . .	0,4143	5,90	0,4436
Erde aus einem <b>Wiesenmoor</b> am <b>Rákos</b> in <b>Ungarn</b> ; enthielt <b>Quarzsand</b> beigemengt . . . . .	0,2507	1,22	0,2598
<b>Torf</b> aus einem <b>Hochmoor</b> bei <b>Mariazell</b> in <b>Steiermark</b> , fast nur aus <b>Pflanzenresten</b> bestehend und sehr leicht . . . . .	0,5069	4,55	0,5293
<b>Steppenboden</b> im <b>Inundationsgebiete</b> zwischen der <b>Laggva</b> und <b>Theiss</b> , harte aschgraue, <b>thonige</b> Stücke, völlig unfruchtbar . . . . .	0,2682	2,09	0,2836
Erde von besonders fruchtbaren <b>Weizenäckern</b> bei <b>Palota</b> in der Nähe von <b>Stuhlweissenburg</b> in <b>Ungarn</b> . . . . .	0,2847	2,66	0,3037
<b>Szék-Só, Kehrsoda</b> von den <b>Ufern</b> der <b>Lachen</b> bei <b>Tapio-Szella</b> in <b>Ungarn</b> , weißlich aschgraues leichtes Pulver . . . . .	0,2136	—	—
NB. Bei dieser einzigen Erde beobachtete ich eine negative Benetzungswärme d. h. Abkühlung beim Vermischen mit Wasser.			

## Schlussfolgerungen.

Die vorliegenden Resultate, so dürftig sie auch noch sind, lassen doch bereits einige Schlüsse zu; sey es auch nur in sofern, als sie Winke geben, auf was für Verhältnisse man bei weiteren Untersuchungen besondere Aufmerksamkeit zu verwenden hat.

Man sieht, dass die Gränzen der Wärmecapacität der Erden bei 0,19 und 0,50 liegen, man kann also in runder Zahl sagen, sie wechsele zwischen der Hälfte und dem Fünftel der spec. Wärme des Wassers. Die niedrigste spec. Wärme kommt den *humusfreien* Bodenarten zu, *gleichgiltig, ob sie aus Silicaten oder aus Kalkerde* der Hauptsache nach bestehen. Es lässt sich dies begreifen, wenn man bedenkt, dass Kalkspath und Bergkrystall die nahe aneinanderliegende spec. Wärme 0,20 und 0,19 besitzen, dass ferner auch die meisten übrigen Silicate nach Neumann's und Kopp's Bestimmungen nahe bei 0,19 liegende Werthe zeigen. Auch Bitterspath stimmt vollkommen mit Kalkspath überein.

Man wird nicht weit fehlgreifen, wenn man allen *trockenen* und *humusfreien* Bodenarten eine nahezu gleiche bei  $\frac{1}{5}$  liegende Wärmecapacität zuschreibt.

Die größte Wärmecapacität, die ich beobachtete, kommt dem Torfe zu (0,507). Ihm zunächst steht die humusreichste aller untersuchten Erden (vom Gipfel des Schneeberges gesammelt) mit 0,4143, hieran reiht sich die Erde vom Granitplateau im Mühlviertel mit 0,3489, welche ebenfalls sehr humusreich ist.

Die übrigen Erden schalten sich zwischen diesen Extremen je nach ihrem Gehalte an Humus ein. Die Mehrzahl besitzt eine spec. Wärme von 0,25 bis 0,28.

Außer dem größeren Gehalt an organischen Ueberresten muss nun offenbar auch ein großer Wassergehalt die Wärmecapacität sehr erhöhen. Es werden daher insbesondere *thonige* Erden, welche sehr viel Wasser aufsaugen und festhalten, in Bezug auf diese physikalische Eigen-

schaft sich den humusreichsten Erden respect. dem Torfe nähern.

Wir wissen also nun wenigstens das Eine, daß die geognostische Beschaffenheit der Unterlage auf die Wärmeverhältnisse von geringerer Bedeutung ist, und daß dafür zwei andere Factoren: *Humusgehalt* und *Wassersurückhaltungsvermögen* in den Vordergrund treten. Diesen ist daher bei kommenden Untersuchungen am meisten Aufmerksamkeit zuzuwenden.

Man hat beobachtet, daß Pflanzen, welche in der Regel auf Schiefergebirgen vorkommen, auch auf Kalkunterlage gedeihen können, wenn diese mit einem starken Polster von Humus bedeckt ist. Sollte neben der Erklärung, daß diese Humusschicht den Kalk von der Pflanze fern halte, nicht auch jene andere beachtenswerth seyn, daß diese Humusschicht gewissermaßen als Surrogat für jene lehmigen sehr wasserreichen Erden diene, welche so häufig bei Verwitterung des Schiefers sich bilden, da beide Unterlagen in Bezug auf ihre Wärmecapacität derselben Klasse angehören?

Ich habe schon im Eingange dieser Abhandlung angedeutet, daß erst nach Bestimmung der andern auf die Wärmeverhältnisse bezüglichen Eigenschaften, insbesondere des Leitungsvermögens, an eine vollständige Behandlung der Frage gedacht werden kann. Es sey mir aber doch gestattet, einige Andeutungen darüber zu geben, welchen Einfluß eine Verschiedenheit in der Wärmecapacität der Erden bei gleicher Leitungsfähigkeit und gleichem Absorptionsvermögen auf die Temperaturverhältnisse ausüben muß.

Setzen wir z. B. gleiche Mengen Erde mit gleicher Oberfläche, die eine mit der spec. Wärme  $= 0,2$ , die andere mit der spec. Wärme  $= 0,4$ , beide mit derselben Anfangstemperatur den wärmenden Wirkungen von Sonne und warmer Luft aus, so wird sich die erstere viel schneller erwärmen, als die zweite. Genügt also z. B. für die erste die Wärmemenge, welche während eines Frühlungstages zugeführt wird, zu einer solchen Temperaturerhöhung, wie

sie irgend eine Pflanze erfordert, so reicht diese für die zweite Erde noch nicht aus.

Andererseits verzögert aber auch die grössere Wärmecapacität die Abnahme der Temperatur. Sinkt z. B. in einer Nacht die Temperatur der ersten Erde so tief, daß eben irgend eine Pflanze erfriert, so erreicht sie in der zweiten Erde dieses Minimum nicht. *Geringe Wärmecapacität bedingt also im Allgemeinen größeren Abstand der Extreme, große Wärmecapacität wirkt den Extremen entgegen und sucht sie einander zu nähern.*

Diese Verhältnisse sind wichtig genug, um zu erkennen, daß das Studium dieser physikalischen Eigenschaften zur Erforschung der Abhängigkeit der Vegetation von der Beschaffenheit des Bodens unumgänglich nothwendig ist. Zur Befestigung dieser Erkenntniß einen Beitrag geleistet zu haben, war der Zweck dieser meiner Abhandlung, welchen ich erreicht zu haben glaube.

---

### **VIII. Ueber die Durchbohrung des Stanniols durch den Entladungsschlag der elektrischen Batterie; von W. Hankel.**

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus d. Berichten d. K. Sächs. Gesellschaft der Wissenschaften.)

---

**S**tellt man einer mit dem einen Belege der elektrischen Batterie verbundenen Kugel ein mit dem anderen Belege in leitendem Zusammenhange stehendes Stück Stanniol gegenüber, und erhöht die Spannung der Batterie so weit, daß zwischen der Kugel und dem Stanniol ein Funke überspringt, so wird bei diesem Vorgange, selbst wenn die Elektrizität keine erhebliche Stärke besitzt, das Stanniol durchbohrt. Die Beschaffenheit der Durchbohrung, so wie die Größe der dadurch im Stanniol erzeugten Löcher muß mit der Span-

nung und der Menge der sich entladenden Elektricität, sowie mit den auf ihrer Bahn befindlichen Widerständen in Beziehung stehen. Meines Wissens hat jedoch bis jetzt Niemand den Versuch gemacht, diese Beziehungen aufzusuchen, wahrscheinlich, weil man den Vorgang selbst für vielfachen Zufällen unterworfen gehalten hat; es wird sich indess weiterhin zeigen, daß unter geeigneten Umständen die Genauigkeit der Messungen hinreichend weit geht, wenn gleich selbstverständlich dieselbe der bei den Fernwirkungen der Elektricität erzielten Präcision nachstehen muß. Da uns nur wenige Wege für die nähere Erforschung des Entladungsfunkens überhaupt zu Gebote stehen, so dürfte der vorbezeichnete, obwohl er nur eine bestimmte Seite jenes Vorganges zur Kenntniss bringt, doch nicht ohne Wichtigkeit seyn.

#### Verfahren.

Der von mir für die folgende Untersuchung angewandte Apparat war sehr einfach. Auf eine starke eben geschliffene Zinkplatte von 120<sup>mm</sup> Länge und 80<sup>mm</sup> Breite, die in der Mitte eine kreisförmige Oeffnung von 37<sup>mm</sup> hatte, wurde ein möglichst geebnetes nahezu quadratisches Stück Stanniol von 70 — 80<sup>mm</sup> Seitenlänge gelegt, und mittelst einer ebenen Schellack überzogenen Glasplatte bedeckt. Die Glasplatte mit besaß in ihrer Mitte gleichfalls eine kreisförmige Oeffnung, von 28<sup>mm</sup> Durchmesser, und wurde in einer Lage, wobei die Mittelpunkte der beiden Oeffnungen übereinander fielen, mittelst Schrauben auf der Zinkplatte befestigt; dadurch wurden zugleich die seitlichen Theile des Stanniols stark an das blanke Metall der Zinkplatte angedrückt. Von der hinteren Seite der Zinkplatte gingen zwei Arme zu einer 15<sup>mm</sup> hinter der Mitte der Oeffnung befindlichen konischen Hülse, die auf den einen konischen Zapfen eines sogenannten Funkenmessers aufgesteckt und festgeklemmt werden konnte; die Zinkplatte erhielt bei dieser Aufstellung eine verticale Lage. Der andere der Glasplatte gegenüberstehende Zapfen des Funkenmessers trug eine vollkommen



pölrte Kugel von  $36^{mm},4$  Durchmesser. Beide Zapfen standen auf starken gefirniften Glasstäben, und die Kugel des zweiten Zapfens konnte durch eine Schraube in der Fußplatte seines Trägers dem Stanniolblatte beliebig genähert werden. Um den Nullpunkt für den Abstand zu finden, wurde die Kugel so weit an das zwischen der Zink- und Glasplatte ausgespannte Stanniolblatt herangeschraubt, bis bei der Elektrisirung zwischen ihr und dem Stanniol kein Fünkchen mehr erschien. Der eine der beiden Zapfen war durch einen  $2^{mm},3$  starken Kupferdraht mit dem einen, der andere durch eben solchen Draht mit dem anderen Belege einer elektrischen Batterie verbunden.

Die Batterie bestand aus vier Abtheilungen; zwei derselben enthielten je 6, die beiden anderen je 8 ziemlich große Flaschen; waren auch die 12 Flaschen der beiden ersten und die 16 Flaschen der beiden anderen Abtheilungen unter sich von gleicher Größe, so zeigten doch selbst die Flaschen jeder Abtheilung nicht unerhebliche Unterschiede in der Dicke ihrer Wände.

Die Elektrizitätsmenge, welche die Batterie bei jeder Entladung enthielt, wurde auf die gewöhnliche Weise mittelst einer Lane'schen Flasche, deren inneres Beleg mit dem isolirten äußeren Belege der Batterie in Verbindung stand, gemessen.

Vom Stanniol wurden drei verschiedene Dicken angewandt. Ein Quadratdecimeter der dünnsten Sorte wog 1,135 Gr., der mittelsten Sorte 1,387 Gr., und der dicksten Sorte 1,714 Gr.; sie waren im Handel bezeichnet die erste mit 19 Blatt, die zweite mit 16 Blatt und die dritte mit 13 Blatt auf 1 Zolpfund. Werden nach den abgewogenen Proben aus dem Gewichte der letzten Sorte die Anzahl der Blätter der ersten und zweiten berechnet, so erhält man dafür resp. 19,64 und 16,06. Setzt man das specifische Gewicht des Zinns  $= 7,475$ , so ergibt sich aus den obigen Gewichten die Dicke der ersten Sorte  $= 0,0152^{mm}$ , der zweiten  $= 0,0185^{mm}$ , und der dritten  $= 0,0229^{mm}$ , welche Werthe mit den mittelst eines Sphärometers erhaltenen

Messungen nahe übereinstimmten. Die meisten Versuche, welche im Folgenden mitgetheilt werden, sind mit der dünnsten Sorte des Stanniols angestellt worden; wo eine bestimmte Dicke des Stanniols nicht besonders namhaft gemacht wird, ist stets diese dünnste Sorte zu verstehen.

Die Durchmesser der durch den elektrischen Funken in die Stanniolblättchen geschlagenen Löcher wurden mittelst des Ocularmikrometers eines Mikroskopes bei ungefähr 10- oder 20facher Vergrößerung gemessen. Bei der schwächeren Vergrößerung betrug ein Theilstrich des Ocularmikrometers 0,04222 par. Linie, und bei der stärkeren 0,02364 par. Linie. Um die in der Abhandlung aufgeführten Zahlen unmittelbar unter einander vergleichbar zu machen, werde ich alle mit der stärkeren Vergrößerung angestellten Messungen auf die schwächere Vergrößerung reducirt angeben, so daß im Folgenden also sämtliche Durchmesser in einem Maasse ausgedrückt werden, dessen Einheit 0,04222 par. Linie oder 0<sup>mm</sup>,09526 ist.

Um die Uebersicht zu erleichtern, werde ich den Abstand des Stanniolblättchens von dem nächsten Punkte der Kugel in Umdrehungen der Schraube angeben, welche den Fuß des die Kugel tragenden Glasstabes zwischen Leisten verschiebt; die Höhe eines Ganges dieser Schraube betrug 0<sup>mm</sup>,87; doch war dieselbe nicht mit besonderer Sorgfalt gearbeitet.

#### Beschaffenheit und Form der durch den Entladungsschlag der Batterie im Stanniol erzeugten Löcher.

Die Kugel des Entladungsapparates wurde mit dem inneren, das Stanniolblatt mit dem äußeren Belege der Batterie verbunden, und die Elektrisirmaschine so lange gedreht, bis in der eingestellten Entfernung zwischen beiden die Entladung eintrat. Der Conductor der Maschine blieb also mit dem inneren Belege der Batterie in fortwährender Verbindung <sup>1)</sup>.

1) Der Conductor bestand aus einem ungefähr 1,8 Meter langen und 0,14 Meter dicken Cylinder.

Beyr ich auf die Beschaffenheit und Form der durch den Entladungsschlag erzeugten Löcher eingehe, ist es nöthig, Einiges über die Zeichnungen mitzutheilen, welche die Entladung auf dem Stanniol hervorbringt, wenn sie zu schwach ist, um ihn zu durchbohren.

Läßt man eine außerordentlich schwache Ladung der Batterie von 6 Flaschen (Schlagweite 0,3 bis 0,8 Umdrehung der Schraube) auf das Stanniolblättchen schlagen, so entsteht auf beiden Seiten der getroffenen Stelle eine Zeichnung, die auf der Vorderseite (d. h. der der Kugel zugewandt gewesenen Seite) schärfer ausgeprägt ist, als auf der hinteren.

Auf der Vorderseite erscheint ungefähr in der Mitte der Zeichnung eine matte Stelle, aus deren Mitte sich (wenigstens bei 0,6 bis 0,8 Schlagweite) ein kleines Zäpfchen erhebt. Diese matte Stelle umgiebt ein sehr glänzender Ring, und diesen wieder ein matterer Saum, der gegen den unverändert gebliebenen Stanniol vertieft ist. Die äußere Umgebung dieses Saumes ist bräunlich beschlagen.

Ist die Ladung sehr schwach gewesen (Schlagweite = 0,3 bis 0,4 Umdrehung), so tritt der Saum mehr zurück, und der Ring erscheint concentrisch in Absätze getheilt; nur hier und da, wo der Saum etwas deutlicher hervortritt, zeigen sich an seinem Rande feine nahe radial gerichtete Fältchen, wie kleine aufgewachsene Krystalle. Bei etwas stärkerer Ladung (Schlagweite 0,6 bis 0,8 Umdrehungen) treten die concentrischen Absätze mehr zurück, der Saum aber deutlicher hervor; die Mitte und der Saum bestehen aus feinen Fältchen, die in der Mitte scheinbar ohne bestimmte Richtung, im Saume aber nahe radial sind, und Farben spielen. Der glänzende Ring ist nicht etwa von Funken unberührt geblieben, sondern hat durch Schmelzung seinen hohen Glanz erlangt. Dies erkennt man deutlich, wenn der Funke auf eine matte Stanniolfläche geschlagen ist, oder wenn man bei glänzendem Stanniol die auf seiner Oberfläche wahrnehmbaren feinen Risse verfolgt; diese letzteren laufen niemals über die Ringfläche hinweg. Durch

den starken Glanz des Ringes wird es bedingt, daß wenn man die Zeichnung in horizontaler Lage durch ein vertical stehendes Mikroskop betrachtet, der Ring dunkel aussieht, während die Mitte und der Saum durch ihre Fältchen hell erscheinen.

Wird die Schlagweite über 0,8 Umdrehung, und damit die sich entladende Elektrizitätsmenge allmählig vergrößert, so tritt in der Mitte eine Durchbohrung ein, die anfangs noch von einem breiten Saume umgeben ist, der aber mit der Verstärkung der Elektrizität immer mehr abnimmt. Zuletzt bleibt nur eine Oeffnung, deren Rand ziemlich scharf nach hinten gedrückt ist.

Wie schon angedeutet, entspricht bei schwachen Entladungen die Zeichnung auf der Hinterseite in gewisser Weise der auf der Vorderseite beschriebenen, nur ist sie weniger bestimmt ausgeprägt; dagegen ist die Erhabenheit in der Mitte meistens stärker ausgebildet. Die unter dem Mikroskope in der horizontalen Lage des Blättchens sichtbaren hellen Streifen sind aus sehr feinen kurzen parallelen auf der Richtung der Streifen senkrechten Fältchen gebildet. Bei starken Entladungen zeigt die Hinterseite stets einen aufgeworfenen Rand, dem je nach den Umständen mehr oder weniger kleine Fetzen anhängen.

Die bisherigen Angaben bezogen sich auf die Anordnung, wo die Kugel des Entladungsapparates mit dem inneren (positiven), und das Stanniolblättchen mit dem äußeren (negativen) Belege der Batterie verbunden war; indeß schienen die durch schwache Entladungen erzeugten Zeichnungen keine Aenderung zu erleiden, als die Verbindungen vertauscht, und also das Stanniolblättchen mit dem inneren Belege verbunden wurde. Der bei schwachen Entladungen die Oeffnung umgebende breite Saum wird gewisse Abweichungen in den folgenden Versuchen bei kurzen Schlagweiten erklären; ich halte daher einige Angaben über seine Breite für nothwendig.

Bei einer Schlagweite von 0,5 Umdrehung wurde das Blättchen nicht durchbohrt; unter dem Mikroskope zeigte der mittlere helle Flecken einen Durchmesser von einem

Theilstrich des Mikrometers; der Durchmesser des äußeren Umfanges des sehr glänzenden, unter dem Mikroskope dunkel erscheinenden Ringes maß 3, und der Durchmesser des äußeren Saumes 6 Theilstriche. Als die Schlagweite bis gegen eine Umdrehung vergrößert wurde, entstand eine Durchbohrung des Stanniols, deren Durchmesser nahe  $\approx 3$  war, während der Durchmesser des äußeren Umfangs des Saumes 11 Theilstriche betrug; der Saum hatte also auf jeder Seite eine Breite von 4 Theilstrichen. Bei etwas stärkeren Entladungen, wo der Saum verschwunden ist, beträgt die Breite der Vertiefung, in welcher das Stanniol nach hinten gedrückt ist, höchstens 1—2 Theilstriche, während dieselbe noch bei stärkeren Entladungen fast gänzlich verschwindet, das Loch also rein herausgeschlagen erscheint, und nur durch kleine anhängende Fetzchen die Hinterseite zu erkennen ist.

Wo im Folgenden die Größe der Oeffnungen angegeben ist, beziehen sich die Zahlen nur auf den Durchmesser der Durchbohrungen; es ist also bei schwachen Entladungen der Rand unbeachtet gelassen. Die Messung geschah stets so, daß die Rückseite des Stanniolblattes, nach welcher der Rand etwas aufgeworfen ist, der Objectivlinse des Mikroskopes zugekehrt war. Da ein Theil der Kraft des Funkens auf die Schmelzung des Saumes verwandt ist, so müssen die Angaben über die Wirkungen schwacher Funken im Vergleich mit den Wirkungen stärkerer, wo kein Saum mehr bemerkt wird, etwas zu gering seyn; wie dies auch aus den weiterhin mitzutheilenden Beobachtungen sich ergibt.

Sollen die Messungen die möglichste Genauigkeit erhalten, so müssen die Entladungen unter denselben Umständen vor sich gehen, und möglichst runde Löcher erzeugt werden. Dies erfordert, daß man stets eine frische Stelle der Kugel des Entladungsapparates dem Stanniolblättchen zuwendet; es wurde daher nach jedem Versuche die Kugel auf ihrem Zapfen etwas gedreht, und wenn auf diese Weise keine unversehrten Stellen mehr zu erlangen waren,

von Neuem polirt. An der Kugel liefs sich erkennen, ob die Entladung nur an einem oder an mehreren Punkten stattgefunden hatte.

Unter Anwendung dieser Vorsichtsmaafsregel hält es bei kurzer Leitung und geringer Schlagweite (z. B. bei 6 Flaschen nicht über 8 Umdrehungen der Schraube) nicht schwer, möglichst runde und vollkommene Löcher zu erhalten. Da dieselben indess selten absolut kreisförmig sind, so habe ich stets zwei auf einander senkrechte Durchmesser, den anscheinend grössten und kleinsten, gemessen. Zu diesem Behufe wurde das Stanniolblättchen mit seiner Oeffnung auf ein kleines mit Kreistheilung und Alhidade versehenes Gestell gelegt, so dafs durch Drehung der Alhidade leicht zwei auf einander senkrechte Durchmesser der Theilung des Ocularmikrometers parallel gestellt werden konnten.

Bei sehr grosser Schlagweite und namentlich bei etwas dickem Stanniol gelingt es nicht mehr, vollkommen runde Löcher zu erzielen; die Kugel zeigt mehrere zerstreute Punkte, von welchen die Entladung ausgegangen ist, und die Ränder der Oeffnung im Stanniol sind mehr oder weniger sternförmig eingerissen, so dafs eine genaue Messung nicht mehr möglich ist. Es scheinen successive Entladungen dieses Zerschlitzen zu bewirken. Aehnliches tritt (wahrscheinlich infolge der unvollkommenen Leitung) sehr leicht bei kurzen Schlagweiten, aber grossen in die Bahn des Funkens eingeschalteten Widerständen ein; auch hier scheinen die späteren Theile des Funkens die Ränder der Oeffnung noch weiter abzunagen.

Aenderung der Durchmesser der Löcher bei vermehrter  
Elektritätsmenge, aber gleicher Spannung.

Um bei gleicher Spannung (Dichtigkeit) die Elektritätsmenge zu vergrössern, wurde bei unveränderter Schlagweite die Anzahl der Flaschen in der Batterie vermehrt. Ich werde die nächsten Versuche ausführlich mittheilen, um eine

Einsicht in die mögliche Genauigkeit der Messungen zu geben.

Die Leitung von dem inneren Belege der Batterie zu der Kugel bestand aus  $0,94^m$ , und die Leitung von dem äußeren Belege derselben bis zum Stanniolblättchen aus  $1,23^m$  des obenerwähnten  $2,3^m$  dicken Kupferdrahtes.

Die erste Spalte der folgenden Versuchsreihen enthält die Anzahl der in der Batterie geladenen Flaschen, die zweite Spalte die zur Selbstentladung in der übergeschriebenen Schlagweite nöthige Elektrizitätsmenge, die dritte und vierte die Grössen der beiden auf einander senkrecht stehenden grössten und kleinsten Durchmesser der Löcher, die fünfte das Mittel aus den beiden kleinsten Durchmessern jedes Loches, und die sechste das Mittel aus den in der fünften verzeichneten Mittelwerthen:

Schlagweite = 4 Umdrehungen ( $3,48^m$ ).

2 . 6 + 2 . 8	239	63	64	63,5	63,0
"	232	62,5	62,5	62,5	
2 . 6 + 8	145	49	49	49,0	49,5
"	145	47,5	52	49,7	
"	144	48,5	51	49,7	
2 . 6	58	33,7	34,5	34,1	33,5
"	56	32	34	33,0	
6	24,5	17,7	19,2	18,4	18,6
"	25,8	19,5	22	20,7	
"	24	16	17,5	16,7	

Schlagweite = 3 Umdrehungen ( $2,61^m$ ).

2 . 6 + 2 . 8	172	46,5	48,2	47,3	47,4
"	170	47,5	47,5	47,5	
2 . 6 + 8	107	41	41,5	41,2	40,5
"	107	39,5	40,3	39,9	
2 . 6	39,8	23	24,7	23,8	25,0
"	42	21,2	29,7	25,4	
"	42,5	25,5	26	25,7	
6	19	12,7	16	14,3	14,4
"	19	14	15	14,5	

Schlagweite = 2 Umdrehungen (1,74<sup>mm</sup>).

2 . 6 + 2 . 8	122	33	34,7	33,8	34,6
»	122	36	34,8	35,4	
2 . 6 + 8	76	29	31,2	30,1	30,3
»	78	31,2	30,0	30,6	
2 . 6	29	18,5	20,3	19,4	20,0
»	28,8	20,3	21	20,6	
6	14	10,2	8,5	9,3	10,5
»	13,5	12	12,5	12,2	
»	14	9,5	10,7	10,1	
2 . 6 + 2 . 8	121	37,3	37	37,1	36,7
»	126	36,6	36	36,3	

Schlagweite = 1 Umdrehung (0,87<sup>mm</sup>). <sup>1)</sup>

2 . 6 + 2 . 8	68	39,7	45,3	42,5	40,6
»	72	38	39,5	38,7	
2 . 6 + 8	45,8	30	30	30,0	30,2
»	44	31	30,1	30,5	
2 . 6	17	15,5	16,5	16,0	16,7 <sup>2)</sup>
»	17	17,5	17,3	17,4	

Stellen wir die bei jeder Schlagweite und Flaschenzahl entladene mittlere Elektrizitätsmenge, die Durchmesser der Oeffnungen und deren Quadrate zusammen, so erhalten wir folgende Tabelle:

Elektrizitätsmenge.	Durchmesser der Oeffnungen.	Quadrate dieser Durchmesser.
---------------------	--------------------------------	---------------------------------

## Schlagweite = 4 Umdrehungen.

234,5	63,0	3969
144,3	49,5	2450
57,0	33,5	1122
24,8	18,6	346

1) Die drei ersten Versuchsreihen waren unmittelbar nach einander, die vierte nach einer Unterbrechung von 2 Stunden ausgeführt worden.

2) Bei 6 Flaschen war in der geringen Schlagweite von nur 1 Umdrehung der Schraube der Durchmesser der Oeffnung im Stanniol nicht gut meßbar.



Elektricitätsmenge.	Durchmesser der Oeffnungen.	Quadrate dieser Durchmesser.
---------------------	--------------------------------	---------------------------------

Schlagweite = 3 Umdrehungen.

171,0	47,4	2247
107,0	40,5	1640
41,4	25,0	625
19,0	14,4	207

Schlagweite = 2 Umdrehungen.

122,7	35,6	1267
77,0	30,3	918
28,9	20,0	400
13,8	10,5	110

Schlagweite = 1 Umdrehung.

70,0	22,7	517
46,4	16,9	286
17,0	9,3	87

Eine einfache Ueberlegung lehrt, dafs nicht die Durchmesser der Oeffnungen, sondern deren Flächeninhalte oder die damit proportionalen Quadrate der Durchmesser mit den entladenen Elektricitätsmengen in Beziehung zu setzen sind. Trägt man die vorstehenden Elektricitätsmengen als Abscissen und die Quadrate der ihnen entsprechenden Durchmesser als Ordinaten auf, so liegen die Endpunkte der Ordinaten nahe auf einer geraden Linie, so dafs also die Flächeninhalte der Oeffnungen proportional mit den Elektricitätsmengen wachsen. Bezeichnet man mit  $q$  die Elektricitätsmenge, mit  $d$  den Durchmesser der Oeffnung, und mit  $a$  eine Constante, so läfst sich hiernach sehr nahe  $d^2 = a q$  setzen.

Da die Messungen keine grofse Genauigkeit besitzen, so dürfte eine weitläufigere Rechnung, um die wahrscheinlichsten Werthe von  $a$  zu ermitteln, zwecklos seyn. Bestimmen wir den Werth von  $a$  für jede der vier Versuchsreihen einfach durch das Mittel aus den beiden ersten Messungen so erhalten wir

für die erste Reihe  $a = 16,95$

» » zweite »  $a = 14,23$

» » dritte »  $a = 11,12$

» » vierte »  $a = 6,77$

Mit diesen Zahlen ergeben sich die folgenden Werthe des Durchmessers  $d$  für die verschiedenen Messungen:

berechnet	beobachtet	Differenz.
63,0	63,0	0,0
49,4	49,5	+ 0,1
31,1	33,5	+ 2,4
20,5	18,6	- 1,9
49,3	47,4	- 1,9
39,0	40,5	+ 1,5
24,3	25,0	+ 1,3
16,4	14,4	- 2,0
36,9	35,6	- 1,3
29,3	30,3	+ 1,0
17,9	20,0	+ 2,1
12,3	10,5	- 1,8
21,8	22,7	+ 0,9
17,7	16,9	- 0,8
10,7	9,3	- 1,4

Aus den vorstehenden Resultaten folgt also, daß innerhalb einer Schlagweite von höchstens  $3,5^{\text{mm}}$  die Formel  $d^2 = aq$  annähernd das Gesetz ausdrückt, nach welchem sich die GröÙe der Durchmesser der Oeffnungen mit den entladenen Elektrizitätsmengen ändert. Indefs zeigen bereits die Abweichungen zwischen den beobachteten und den nach dieser Formel berechneten Werthen, daß diese Formel selbst bei den geringen zuvor angewandten Schlagweiten durchaus nicht in aller Strenge die Abhängigkeit zwischen den fraglichen GröÙen darzustellen vermag. Es wird dies noch klarer aus den Versuchen des folgenden Abschnittes hervorgehen, bei denen namentlich auch gröÙere Schlagweiten benutzt werden.

**Aenderung der Durchmesser der Löcher bei veränderter Spannung  
aber gleichbleibender Oberfläche der Batterie.**

Die nächste Beziehung zu den vorstehenden Versuchen haben jedenfalls die durch die elektrischen Entladungen erzeugten Erwärmungen. Bezeichnet  $T$  die in einem Drahte, durch welchen die Entladung erfolgt, erzeugte Temperaturerhöhung,  $\beta$  eine von den gewählten Einheiten und Formen abhängige Constante,  $s$  die Oberfläche der angewandten Batterie und  $q$  wie zuvor die bei der Entladung ausgeglichene Elektrizitätsmenge, so ist nach Riefs bekanntlich

$$T = \beta q \frac{q}{s} = \beta \frac{q^2}{s}.$$

Nach Riefs ist ferner die Schlagweite  $\delta$  der Dichtigkeit der Elektrizität oder dem Quotienten  $\frac{q}{s}$  proportional, so daß also, wenn  $\gamma$  eine andere Constante bezeichnet,  $\delta = \gamma \frac{q}{s}$  ist.

Bleibt nun in einer Versuchsreihe die Schlagweite constant, und wird zur Erzielung derselben Spannung die Elektrizitätsmenge proportional der GröÙe der Oberfläche vermehrt, so kann in die obige Formel  $T = \beta q \frac{q}{s}$  für  $\frac{q}{s}$  der Werth  $\frac{\delta}{\gamma}$  gesetzt werden, so daß man erhält  $T = \frac{\beta \delta}{\gamma} \cdot q$ , d. h. bei unveränderter Schlagweite ist die Temperaturerhöhung eines Drahtes durch die Entladung der Batterie der angewandten Elektrizitätsmenge proportional. Mit diesem Gesetze stimmt das im vorigen Abschnitte aufgestellte über die Aenderungen der Flächeninhalte der im Stanniol erzeugten Löcher oder der Quadrate ihrer Durchmesser bei nur geringen Schlagweiten überein.

Wir dürfen daher erwarten, daß unter der Voraussetzung von kleinen Schlagweiten auch die Beziehungen zwischen den Flächen der Löcher und den Elektrizitätsmengen bei gleichbleibender Batteriefäche, aber steigenden Schlagweiten mit dem von Riefs für die Erwärmung aufgestellten Gesetze nahe zusammenfallen werden.

Es war  $T = \beta \frac{q^2}{s}$ ; ist für eine Versuchsreihe  $s$  constant, so wachsen also die Temperaturerhöhungen wie die Quadrate der angewandten Elektricitätsmengen. Stellen wir dieselbe Beziehung für unsere Versuche auf, so wird, wenn  $g$  eine neue Constante ( $= \frac{\beta}{s}$ ) bedeutet,  $d^2 = g q^2$ , oder  $d = \sqrt{g} \cdot q$ , d. h. die Durchmesser der Oeffnungen sind den entladenen Elektricitätsmengen proportional.

Die im vorstehenden Abschnitte mitgetheilten Versuchsreihen gewähren bei anderer Anordnung ein Mittel, innerhalb der in denselben benutzten Schlagweiten die angenäherte Gültigkeit des zuvor ausgesprochenen  $d = \sqrt{g} \cdot q$  zu prüfen.

Wäre nämlich das Gesetz streng richtig, so müßten, wenn wir die in den obigen Messungen gegebenen Elektricitätsmengen als Abscissen und die Durchmesser der entsprechenden Oeffnungen als Ordinaten auftragen, die Endpunkte der zu einer gleichen Anzahl von Flaschen, aber zu verschiedenen Schlagweiten gehörigen Ordinaten in einer durch den Anfangspunkt der Coordinaten gehenden geraden Linie liegen. Dies ist in der That nahe der Fall.

Ordnen wir die obigen Versuche nach der Oberfläche der Batterie, so erhalten wir

Schlagweite.	Elektricitätsmenge.	Durchmesser der Oeffnungen.
--------------	---------------------	--------------------------------

bei 2 . 6 + 2 . 8 Flaschen

4	234,5	63,0
3	171,0	47,4
2	122,7	35,6
1	70,0	22,7

bei 2 . 6 + 8 Flaschen

4	144,3	49,5
3	107,0	40,5
2	77,0	30,3
1	46,4	16,9

Schlagweite.	Elektricitätsmenge.	Durchmesser der Oeffnungen.
bei 2 . 6 Flaschen		
4	57,0	33,5
3	41,4	25,1
2	28,9	20,0
1	17,0	9,3
bei 6 Flaschen		
4	24,8	18,6
3	19,0	14,4
2	13,8	10,5

Berechnen wir die Constante  $\sqrt{g}$  ebenso wie früher aus dem Mittel der beiden ersten Messungen jeder Reihe, setzen also für die

1. Reihe  $\sqrt{g} = 0,275$
2. „ „  $= 0,360$
3. „ „  $= 0,595$
4. „ „  $= 0,755$

so ergeben sich nach der Formel  $d = \sqrt{g} \cdot q$  die folgenden Werthe:

Anzahl der Flaschen	2.6+2.8	2.6+8	2.6	6
Durchmesser der Oeffnungen	64,48	51,59	33,92	18,72
	47,02	38,52	24,63	14,34
	33,74	27,72	17,20	10,42
	19,25	16,70	10,11	

die nahe mit den beobachteten übereinstimmen.

Die angenäherte Gültigkeit der beiden Formeln  $d^2 = a q$ , und  $d = \sqrt{g} q$  zieht aber die angenäherte Gültigkeit der allgemeinen Formel  $d^2 = b \frac{q^2}{s}$  nach sich. Da jedoch die zu den vorstehenden Versuchen verwandten Flaschen nicht gleiche Capacitäten besaßen, so kann die Gröfse der Oberfläche der Batterie nicht einfach der Anzahl der Flaschen proportional gesetzt werden. Das Verhältniß dieser Oberflächen läßt sich aber aus den vorstehenden Versuchen durch das Verhältniß der bei gleicher Schlagweite, aber verschiedenen Oberflächen zur Selbstentladung nöthigen

Elektricitätsmenge (also auf Grund der Formel  $\delta = \gamma \frac{q}{s}$ ) berechnen. Als Mittel erhalten wir das Verhältniß der Oberflächen von 6 Flaschen  $2 \cdot 6$  Fl.  $2 \cdot 6 + 8$  Fl.  $2 \cdot 6 + 2 \cdot 8$  Fl.  
wie 1 : 2,19 : 5,68 : 9,11.

Setzen wir nun  $b = 0,7$ , so giebt die Formel  $d^2 = 0,7 \frac{q^2}{s}$  die Werthe der sämtlichen vorstehenden Beobachtungen angenähert wieder.

Bisher haben wir nur die Vorgänge bei kurzen Schlagweiten betrachtet; im vorigen Abschnitte wurde aber bereits hervorgehoben, daß die betreffende Formel nur für diese angenäherte Gültigkeit habe. Es wird daher nöthig die Versuche auch auf größere Schlagweiten auszudehnen. Um die Fehlerquellen zu verringern, wurden alle in einer der nachfolgenden Versuchsreihen zusammengestellten Beobachtungen nach einander ausgeführt, also bei sonst unverändertem Apparate allein die Schlagweiten geändert. Der Kürze wegen werde ich gleich die Mittelwerthe aus zwei oder drei für jede Schlagweite und Flaschenzahl ausgeführten Beobachtungen der Durchmesser der Oeffnungen und der entladenen Elektricitätsmengen angeben. Auch hierbei bestand die Leitung nur aus den oben S. 143 genannten dicken Kupferdrähten.

#### 6 Flaschen.

$a^1$ ).

Schlagweite in Umdrehungen der Schraube	Elektricitäts- menge	Durchmesser der Oeffnungen
1	6,6	9,5
2	12,3	14,5
3	16,7	18,9
4	21,9	24,2
5	26,9	26,9
6	31,3	29,8
7	34,8	31,7

1) Diese Versuchsreihe  $a$  ist unmittelbar vor der folgenden mit  $2 \times 6$  Flaschen ausgeführt worden.

Schlagweite in Umdrehungen der Schraube	Elektricitäts- menge	Durchmesser der Oeffnungen
8	38,6	33,8
9	42,3	32,2
10	46,2	37,4
11	48,5	33,7
12	53,0	35,6

b<sup>1)</sup>.

1	7,0	6,0
2	13,0	10,8
3	18,0	14,9
4	24,0	16,8
5	29,5	19,9
6	34,3	21,6
7	39,5	25,2
8	45,0	25,2
9	48,7	27,8
10	52,7	28,1
11	57,0	27,4
12	60,0	28,2

## 2. 6 Flaschen.

1	12,3	10,7
2	23,3	19,2
3	34,8	31,1
4	45,0	35,8
5	54,0	44,0
5,9	64,7	47,8
7	74,5	50,7
8	83,7	55,6 <sup>2)</sup>
9	96,5	52,6
10	106,0	51,6
11	113,5	52,6
12	118,0	52,6

1) Diese Versuchsreihe b ist mehrere Tage später angestellt worden.

2) Die Reihe war hier unterbrochen und am folgenden Tage fortgesetzt worden.

Schlagweite in Umdrehungen der Schraube	Elektricitäts- menge	Durchmesser der Oeffnungen
---	-------------------------	-------------------------------

## 2 . 6 + 8 Flaschen.

1	27,5	11,8
2	63,0	25,2
3	88	37,2
4	115,5	44,2
5	142,0	51,6
6	170,5	58,2
7	198	62,7

## 2 : 6 + 2 . 8 Flaschen.

1	50,0	16,1
2	96,0	32,4
3	141,5	46,5 <sup>1)</sup>
[4	234,5	62,2] <sup>2)</sup>

Wie man sieht, nehmen wie zuvor anfangs bei kleinen Schlagweiten, namentlich bei größerer Oberfläche der Batterie, die Durchmesser der Oeffnungen nahe proportional den entladenen Elektricitätsmengen zu, später aber wachsen sie langsamer, und zwar beginnt, wie bereits angedeutet, dieses langsamere Wachsen bei um so kleineren Elektricitätsmengen, je kleiner die Oberfläche der angewandten Batterie ist. Zuletzt werden in den Versuchsreihen bei 6 und 2 . 6 Flaschen die Resultate so nahe gleich, daß es fraglich ist, ob eine weitere Erhöhung der Schlagweite noch eine merkliche Vergrößerung der Oeffnungen erzeugen wird. Trotzdem die absoluten Werthe der beiden bei 6 Flaschen ausgeführten Versuchsreihen sehr verschieden sind, ist doch der Charakter des ganzen Vorganges in beiden derselbe. Ueber den Grund dieser Verschiedenheit s. den nächsten Abschnitt.

1) In die letzte Abtheilung von 8 Flaschen war eine neue Flasche eingesetzt worden; dieselbe wurde beim Versuche, die ganze Batterie bis zu einer Schlagweite von 4 Umdrehungen zu laden, von der Elektricität durchbohrt.

2) Diese Beobachtung ist zur Ergänzung aus den S. 143 und S. 154 angeführten Versuchsreihen entlehnt; das Mittel von 63,0 (S. 143) und 61,5 (S. 154) ist 62,2.



Der oben angeführte, dem Gesetze der Temperaturerhöhungen eines in der Leitung befindlichen Drahtes entsprechende Ausdruck  $d^2 = b \frac{q^2}{s}$  hat also nur für kleine Schlagweiten Geltung, und stellt folglich nur das erste Glied einer Reihe

$$d^2 = b \frac{q^2}{s} - c \frac{q^4}{s^2} + \text{etc.}$$

dar, welche das vollständige Gesetz der Abhängigkeit der Gröfse der Oeffnungen von der entladenen Elektrizitätsmenge ausdrücken würde.

**Ueber den Einfluss der Dicke des Stanniols auf die Gröfse der Oeffnungen.**

Um den Vorgang so zu gestalten, daß er einer einfachen Berechnung sich unterziehen liefs, wurden bei der Untersuchung des Einflusses der Dicke eines Stanniolblattes auf die Gröfse der durch eine und dieselbe Elektrizitätsmenge bei gleicher Schlagweite erzeugten Oeffnungen die Verhältnisse so gewählt, daß bei der eingestellten Schlagweite die Quadrate der Durchmesser der Oeffnungen noch nahe proportional den Elektrizitätsmengen wuchsen, wie diefs bei einer Schlagweite von 4 Umdrehungen angenähert statt hatte.

Bei der angegebenen Schlagweite traf die Entladung von 2 . 6 + 2 . 8 Flaschen auf die drei verschieden dicken Stanniolsorten. Die Durchmesser der Oeffnungen waren

bei 19 Blatt auf 1 Zollpfund	58,5
» 16 » » »	51,7
» » » » »	51,7
» 13 » » »	47,7
» » » » »	46,7
» » » » »	45,2
» 16 » » »	53,0
» 19 » » »	63,5
» » » » »	62,5

**Im Mittel maassen hiernach die Durchmesser der Oeffnungen**

bei der dünnsten Sorte	61,5
„ „ mittelsten „	52,1
„ „ dicksten „	46,5

Bei dem geringen Unterschiede in der Dicke und der nicht grossen Genauigkeit der Messungen genügen die vorstehenden Zahlen nicht, um mit Bestimmtheit das Gesetz herzuleiten, nach welchem die Grösse der Oeffnungen mit der Zunahme der Dicke des Stanniols sich verkleinern. Nehmen wir, was wohl als Mittelwerth zulässig ist, die angegebene Zahl der Blätter, welche auf 1 Zollpfund gehen, als den Dicken umgekehrt proportional an, so führen die obigen Resultate annähernd zu dem Gesetze, dass bei derselben Schlagweite und Elektrizitätsmenge  $d = \frac{p}{h}$  ist, wenn  $p$  eine Constante und  $h$  die Dicke des Stanniols bedeutet. Nach dieser Formel erhält man nämlich, von dem Durchmesser der Oeffnung im dünnsten Stanniol ausgehend,

berechnet	beobachtet
61,5	61,5
51,8	52,1
42,1 <sup>1)</sup>	46,5.

In einer zweiten Versuchsreihe wurden bei derselben Schlagweite nur 6 Flaschen benutzt, und gefunden

					Mittel
bei 13	Blatt	auf 1	Zollpfund	15,7	15,7
„	„	„	„	15,8	
„	16	„	„	21,0	19,5
„	„	„	„	18,0	
„	19	„	„	24,5	24,8
„	„	„	„	25,2	

Nach einer analogen Formel  $d = \frac{p'}{h}$  berechnet ergeben sich folgende Werthe:

1) Setzt man  $d^3 = \frac{p}{h}$ , so giebt die Rechnung 61,5; 54,8; 47,7.

berechnet	beobachtet
24,8	24,8
20,9	19,5
17,0 <sup>1)</sup>	15,7

Annähernd wird man also sagen dürfen, daß innerhalb der oben bezeichneten Grenzen bei gleicher Schlagweite und Elektrizitätsmenge die Durchmesser der Löcher im umgekehrten Verhältniß der Dicken der angewandten Stannioblättchen stehen.

Es ist nicht unwahrscheinlich, daß das vorstehende Gesetz auch für größere Schlagweiten gültig bleibt; wenigstens wiesen die Beobachtungen, so weit sie überhaupt ausführbar waren, bei diesen höheren Schlagweiten in der dünnsten Stanniolsorte stets größere Oeffnungen nach als unter denselben Umständen bei der dicksten, und auch das Verhältniß entsprach ungefähr dem umgekehrten Verhältnisse der Dicken.

Oben S. 150 u. 151 sind unter anscheinend denselben Umständen zwei Versuchsreihen (*a* und *b*) mit den Entladungen von 6 Flaschen bei wachsenden Schlagweiten ausgeführt, und in beiden zwar ein gleicher Gang der Erscheinung beobachtet, dagegen sehr verschiedene absolute Werthe erhalten worden.

Man könnte vielleicht veranlaßt seyn, den Unterschied in den beiden Reihen, die an sehr verschiedenen Tagen mit Stücken aus verschiedenen Blättern der dünnsten Stanniolsorte angestellt wurden, in einer Verschiedenheit der Dicke und der Elasticität oder Härte derselben zu suchen; denn unmöglich haben die verschiedenen Stücke eines Stannioblattes und um so weniger noch verschiedener Blätter absolut genau dieselbe Dicke, so wie auch bei dem Glattstreichen gewisse Unterschiede in der Härte und Elasticität wahrgenommen werden; indess reichen, wie die vorstehenden Messungen über den Einfluß der Dicke beweisen, diese Schwankungen in der Beschaffenheit des Stanniols durchaus nicht hin, jenen beträchtlichen Unterschied zu erklären.

1) Nach der Formel  $d^{\frac{2}{3}} = \frac{p'}{h}$  würde man erhalten: 24,8; 22,12; 19,24.

Derselbe kann daher seinen Grund nur in einer Aenderung des Zustandes der Luft und des von der Elektricität zu durchlaufenden Bogens haben. Meines Dafürhaltens sind die in der zweiten Versuchsreihe S. 151 erhaltenen geringen Werthe durch eine mangelhafte Berührung der Leitungsdrähte erzeugt, obwohl sich nicht in Abrede stellen läßt, daß auch die Beschaffenheit der Luft in gewisser Weise einen Einfluß auszuüben vermag.

Um den Einfluß einer mangelhaften Drahtverbindung einigermaßen kennen zu lernen, wurde in einer Leitung erst ein möglichst vollkommener Schluß hergestellt, und dann die stumpfen Spitzen zweier Drähte, die zuvor auf einander gepreßt gewesen waren, in sehr geringem Abstände (noch nicht 1<sup>mm</sup>) einander gegenüber gestellt. Bei vollkommen geschlossener Leitung betrug der Durchmesser der Oeffnung 27,2, bei der auf die bezeichnete Weise unterbrochenen Leitung dagegen nur 24,4; der Einfluß der Unterbrechung tritt also in dem oben bezeichneten Sinne auf. Eine entsprechende, wenn gleich nicht so beträchtliche Wirkung äußert eine Unterbrechung zwischen Spitzen nach Riefs auch auf die Erwärmung eines Drahtes.

Um möglichst vergleichbare Werthe zu erhalten, dürfte es also nöthig seyn, sämtliche Verbindungen, so weit dies thunlich ist, zu löthen, wie ich dies bereits früher bei meinen Untersuchungen über die Magnetisirung der Stahlnadeln durch den Entladungsschlag der Batterie (Pogg. Ann. Bd. 69 S. 322) auszuführen gezwungen war. Jedenfalls wird es gerathen seyn, möglichst nur solche Versuche unter einander zu vergleichen, in denen allein das Element, dessen Einfluß untersucht werden soll, geändert, alles Uebrige aber unverändert gelassen wird, und dabei die Stücke des Stanniols benachbarten Theilen eines und desselben Blattes zu entnehmen.

#### Ueber die Aenderung in der Größe der Oeffnungen bei eingeschalteten Widerständen.

Um den Einfluß des Widerstandes möglichst einfach herauszustellen, wurden auch jetzt wieder nur kleine Schlag-

weiten benutzt, innerhalb deren die für die Wärmeerregung aufgestellten Formeln angenäherte Gültigkeit haben. Bei den nachstehenden Messungen bestand die Batterie aus 2.6 Flaschen, deren Entladung die dünnste Stanniolsorte bei einer Schlagweite von drei Umdrehungen der Schraube durchbohrte. Die ursprünglich vorhandene Leitung wurde von den S. 143 beschriebenen Kupferdrähten gebildet. Als weiterer Widerstand wurden zunächst verschiedene Längen eines 0,1821 par. Linien dicken Kupferdrahtes und zwar zwischen dem Stanniolblättchen und dem äußeren Belege eingeschaltet. Behufs einer Einsicht in die Genauigkeit der Versuche werde ich dieselben ausführlich mittheilen:

Eingefügter Widerstand in par. Linien.	Durchmesser der einen Richtung.	Oeffnung in der darauf senkrech- ten Richtung.	Mittel.
0	25,4	27,6	26,5
„	26,4	29,4	27,9
87	24	26,8	25,4
„	25	26,6	25,8
183	25	25	25,0
„	21,8	24,8	23,3
375	22,0	22,2	22,1
„	22,0	22,5	22,2
759	18,2	21,4	19,8
„	18,0	19,2	18,6
1045	18,2	17,2	17,7
„	17,0	19,0	18,0
0	24,0	28,0	26,0
„	29,8	27,0	27,4

Da bei geringen Schlagweiten die Beziehungen zwischen der GröÙe der Oeffnungen und der Elektrizitätsmenge analog den zwischen den Erwärmungen und eben diesen Elektrizitätsmengen sind, so liegt es nahe, auch für die Aenderungen der GröÙe der Oeffnungen bei eingeschaltetem Widerstande eine ähnliche Formel anzuwenden, wie sie Riess für die Vorgänge der Erwärmung aufgestellt hat. Bedeutet  $D$  den Durchmesser der Oeffnung bei der ursprüng-

lichen Leitung,  $d$  denselben bei dem eingeschalteten Widerstande  $x$ , und  $\beta$  eine Constante, so wollen wir analog der Formel für die Erwärmung setzen  $d^2 = \frac{D^2}{1 + \beta x}$ . Be-

rechnen wir nun einfach den Werth  $\beta$  aus den Messungen bei 0 und bei 375 Linien Widerstand, so erhalten wir

$$\beta = 0,001377.$$

Werden mit diesem Werthe  $\beta$  sämtliche vorstehende Messungen nach der angegebenen Formel berechnet, so ergibt sich

Eingeschalteter Widerstand in par. Linien.	Durchmesser der Oeffnung.		Differenz.
	Berechnet.	Beobachtet.	
0	72,2	72,2	0,0
87	25,8	25,6	—0,2
183	24,3	24,1	—0,2
375	22,1	22,1	0,0
759	19,0	19,2	+0,2
1045	17,4	17,8	+0,4

Die Rechnungen stimmen also hinreichend nahe mit den Beobachtungen überein, so daß unter den oben angegebenen Bedingungen das durch die vorstehende Formel ausgedrückte Gesetz als gültig betrachtet werden kann.

Wie die oben ausführlich mitgetheilten Versuche zeigen, hielt es nicht schwer, bei Einschaltung des Kupferdrahtes regelmässige Entladungen, d. h. fast kreisrunde Oeffnungen im Stanniol zu erhalten. Viel schwieriger gelang dies, als anstatt des Kupferdrahtes ein nahe gleich dicker Eisendraht (Klavierseitendraht No. 3) eingeschaltet wurde; namentlich schwankten die Durchmesser sehr bei Einschaltung von 87 und 183 par. Linien, wobei die nach einer Zusammenschraubung erzielten Resultate gut übereinstimmten, dagegen bei der Wiederholung nach Ausführung anderer Messungen und dadurch veranlaßten neuem Zusammenklemmen der Drähte nicht unbeträchtliche Abweichungen zeigten; dies weist mit Rücksicht auf die oben S. 156 mitgetheilten Bemerkungen darauf hin, daß trotz aller Sorgfalt die Klemmen den dünnen Eisendraht nicht so gefaßt

hielten, dafs stets eine vollständig metallische Schliessung eintrat.

Die aus mehreren theils am Vor-, theils am Nachmittage desselben Tages angestellten Versuchen sich ergebenden Mittel waren:

Einschaltung.	Durchmesser.	Mittel aus
0 par. Linien	28,36	8 Beobachtungen
87 " "	22,28	6 "
183 " "	17,46	6 "
375 " "	13,34	5 "
759 " "	9,58	5 "
1045 " "	7,80	2 "

Bestimmen wir, da die Messungen bei 87 und 183 sehr schwankend waren, die Constante  $\beta$  aus dem ersten und vierten Versuche, so wird  $\beta = 0,00938$ . Werden die vorstehenden Beobachtungen nach der Formel  $d' = \frac{D^2}{1 + 0,00938x}$  berechnet, so kommt

Einschaltung.	Durchmesser.
0 par. Linien	28,36
87 " "	21,02
183 " "	17,18
375 " "	13,34
759 " "	9,96
1045 " "	8,63

Die Zahlen der letzten Reihe stimmen, zumal da wir der Abweichung im zweiten Versuche, wegen der Schwankungen in den Beobachtungen, kein allzugroßes Gewicht beilegen können, hinreichend mit den beobachteten Werthen überein.

Bei meinen Untersuchungen über die Magnetisirung der Stahlnadeln durch die Entladung der elektrischen Batterie zeigte Eisen als Einschaltung ein besonderes Verhalten (Pogg. Annal. Bd. 69 S. 348); es schien mir daher nicht überflüssig, den Einfluß des Eisens und des Kupfers als Widerstände in Bezug auf die Durchbohrung des Stanniols zu vergleichen. Da sich indess in längeren Zwischenzeiten

ausgeführte Messungen wegen der möglichen Veränderlichkeit der Maafsvorrichtungen und der Dicke der Stanniolblättchen nicht wohl vergleichen lassen, so habe ich das Verhalten des Eisens und Kupfers speciell unmittelbar nach einander beobachtet. Die Dicke des Eisendrahtes betrug 0,2111 par. Linie.

Unmittelbar hintereinander wurden bei derselben Schlagweite (= 3 Umdrehungen) und derselben Batteriefäche (2.6 Flaschen) folgende Beobachtungen ausgeführt.

Einschaltung.	Durchmesser		Mittel.	Gesamtmittel.
	in einer Richtung.	in der darauf senkrechten Richtung.		
0	27,0	25,4	26,2	27,1
„	27,0	29,0	28,0	
375 par. Lin. Kupferdraht	19,2	21,8	20,5	20,7
„	19,4	20,2	19,8	
„	22,0	21,5	21,7	
375 par. Lin. Eisendraht	12,8	15,0	13,9	14,3
„	13,5	15,5	14,5	
„	11,8	17,0	14,4	
0	25,1	28,5	26,8	26,5
„	24,0	28,4	26,2	

Berechnen wir hieraus den Werth von  $\beta'$  für den früheren Kupferdraht von 0,1821 par. Linie, und den Werth von  $\beta'$  für den obigen Eisendraht von 0,2111 par. Linie Dicke

nach der obigen Formel  $d^2 = \frac{D^2}{1 + \beta x}$ , so ergibt sich

$$\beta = 0,001802$$

$$\beta' = 0,006696$$

Diese Zahlen würden der Wirkung von 1 par. Linie der beiden Drähte entsprechen. Nun war der Eisendraht aber dicker; reduciren wir daher den für ihn gefundenen Werth auf die Dicke, welche der Kupferdraht besitzt, so wird der Werth  $\beta''$  für 1 par. Linie eines dem Kupferdrahte gleich dicken Eisendrahtes = 0,00891.

Setzen wir mit Riefs (Lehre von der Reibungselektr. Bd. I S. 431) den elektrischen Verzögerungswerth des Ku-



pfers  $= 0,1552$  und den des Eisens  $= 0,8789$ , so findet zwischen diesen beiden Werthen und den Werthen von  $\beta'$  und  $\beta''$  nahe dasselbe Verhältniß statt; es ist, wenn wir setzen  $0,008991 : 0,001802 = 0,8789 : x$ ,

$$x = 0,1764.$$

Die Abweichung zwischen dem berechneten und dem von Riefs gegebenen Werthe findet theils in der Ungenauigkeit der Beobachtungen, theils in dem Umstande, daß wahrscheinlich die von Riefs angewandten Metalle etwas andere Widerstände besaßen als die von mir benutzten, ihre hinreichende Erklärung, und die vorstehenden Versuche beweisen also, daß dünne Eisendrähte keinen specifischen und von dem eines Kupferdrahtes mit gleichem Widerstande verschiedenen Einfluß ausüben. Ob dickere Eisendrähte sich etwa anders verhalten, muß ich einer späteren Untersuchung vorbehalten, in welcher ich auch den Einfluß der Form der Widerstände sowie der Beschaffenheit des vom Funken zu durchbrechenden gasförmigen Mediums einer genauen Erforschung zu unterwerfen gedenke.

---

**IX. *Bemerkungen zu Dr. Siemens Abhandlung  
„Zur Frage der Widerstands-Einheit“;  
von A. Matthiesen.***

---

Es liegt nicht in meiner Absicht, eine Discussion über einen Gegenstand zu eröffnen, welcher schon ausführlich in den Berichten der *British Association* für die Jahre 1862 bis 1864 besprochen worden ist. Gegenwärtig will ich nur auf einige Irrthümer aufmerksam machen, in welche Dr. Siemens in seiner Abhandlung verfallen ist, wahrscheinlich deshalb, weil er die Berichte und Arbeiten, die er seiner Kritik unterwirft, nicht mit der nöthigen Sorgfalt gelesen hat.

Dr. Siemens sagt S. 331: »Auffallend ist es, daß Dr. Matthiessen bei Neusilber so beträchtliche Aenderung der Leitungsfähigkeit in kurzen Zeitabschnitten beobachtet hat, während ich gerade diese Legirung besonders constant gefunden habe«. In dem Berichte für 1863 (S. 126) mache ich darauf aufmerksam, daß, obwohl sich die Leitungsfähigkeit des für die Versuche benutzten Neusilber-Drahtes verändert habe, dieß doch kein Beweis dafür sey, daß ein jeder Neusilber-Draht sich so verhalten werde. Ferner in Berichte für 1864 (S. 347) ist bemerkt: »Eine etwas seltsame Veränderung ist in gewissen weichen Neusilberdrähten beobachtet worden, während andere constant geblieben sind (mit Hinweisung auf meine im Reporte für dasselbe Jahr, S. 352 mitgetheilten Experimente). Diese Beobachtung ist unabhängig auch von andern Mitgliedern der Commission gemacht worden«.

Dr. Siemens sagt S. 331: »Der von Dr. Matthiessen angeführte Beweis, daß die Gold-Silberlegirung sich nicht ändern könne, da man niemals beobachtet habe, daß eine goldene Kette brüchig geworden sey, kann wohl kaum ernsthaft gemeint seyn!«. Die hierauf bezügliche Stelle findet sich in dem Theile des Berichtes für 1862, wo wir die homogene und moleculare Beschaffenheit der Gold-Silberlegirung besprechen, um sie als ein Material für die Reproduction von Widerständen zu benutzen, und lautet folgendermaassen: »Man hat eingewandt, daß die moleculare Beschaffenheit der Legirungen sich mit der Zeit ändern, und daß sich deshalb Legirungen nicht für Widerstandmaasse eignen. So z. B. ist es hinlänglich bekannt, daß Messing und Neusilber mit der Zeit brüchig und krystallinisch werden, und ein ähnliches Verhalten möchte die Gold-Silberlegirung zeigen; fassen wir indessen die Zusammensetzung der Legirung ins Auge, so finden wir, daß sie nahezu dieselbe ist, als die der Goldketten im Handel. Wir wissen aber von keinem einzigen Falle, in welchem eine solche Kette, selbst nach jahrelangem Gebrauche, mit der Zeit brüchig oder krystallinisch geworden wäre; aus

diesem Grunde halten wir es für mehr als wahrscheinlich, daß die Legirung ihre moleculare Beschaffenheit mit der Zeit nicht ändern werde.«

Dr. Siemens sagt ferner S. 331: »Aus diesem Grunde ist es schon sehr bedenklich, daß die Commission 10 Normaletalons anstatt eines einzigen aufgestellt hat, wenn sie auch, wie angegeben ist, *gegenwärtig* bis auf 0,03 Proc. mit einander übereinstimmen«. Dr. Siemens sollte nach den Worten »innerhalb 0,03 Procent« hinzugefügt haben: *bei 15°,5, und einander gleich sind bei einer Temperatur, welche auf einem jeden Etalon angegeben ist und zwischen 14°,5 und 16°,5 C. liegt*<sup>1)</sup>.

Meine Behauptung<sup>2)</sup>, daß keine wahre Quecksilber-einheit ausgegeben sey, ist, wie ich glaube, hinlänglich unterstützt durch Dr. Siemens eigene Angabe, S. 337, »daß die Etalons die Einheit nicht bei der auf ihnen vermerkten, sondern bei einer *um 10°,5 niedrigeren* Temperatur repräsentiren<sup>3)</sup>«. Ich erwähne dies nur deshalb, um einen wahrscheinlichen Fehler in diesem Werthe (10°,5) anzuzeigen; denn Dr. Siemens bedient sich, um ihn zu erhalten, eines Coëfficienten zur Correction des Widerstandes der Einheiten für Temperatur, welcher sehr niedrig erscheint, nämlich 0,0272 Proc. für jeden Grad der hunderttheiligen Scale, — in der That ein Werth viel geringer als der, welcher mit den Einheiten, die in 1863 und 1864 (die sog. 1864 Einheit) vertheilt sind, versandt wurde, nämlich 0,043 Proc. für jeden Grad.

Dr. Siemens bemerkt S. 338: »Hr. Matthiessen stützt seine Behauptung, daß die von mir aufgestellten<sup>4)</sup> Einheiten nicht denselben Widerstand repräsentirten, auf Messungen, die Hr. Jenkin, welcher als Juror der Lon-

1) *Proceedings of the Royal Society* No. 74, p. 160. Dr. Siemens bezieht sich später auf die Uebersetzung dieser Abhandlung (Pogg. Ann. Bd. CXXVI, S. 369).

2) *Phil. Mag.* 1865, p. 364. Pogg. Ann. Bd. CXXV S. 91.

3) In *Phil. Mag.* May 1866 steht »um 10°,5 höheren«.

4) Ich benutzte den Ausdruck »issued« (»ausgegeben«) im Englischen.

doner Ausstellung von 1862 functionirte, an zwei nach dem Gewichtssysteme eingerichteten, von 1 bis 10000 Einheiten reichenden *Widerstandsscalen* angestellt hat. Ob Hr. Jenkin richtig gemessen hat, als er zwischen diesen Scalen eine Differenz von 1,2 Proc. fand, weiß ich nicht.« Dr. Siemens tadelt mich alsdann für die Benutzung dieser Werthe, weil die Widerstände nur für den praktischen Gebrauch abgeglichen wären usw.

Die Gründe, weshalb ich diese Werthe in meiner Abhandlung benutzte, werden, wie ich denke, vollkommen gerechtfertigt erscheinen, wenn man in Erwägung zieht: 1) daß in dem Berichte für 1862 (S. 147) dieselben Zahlen angeführt werden bei der Gelegenheit, wo Quecksilber als ein Material für die Reproduction von Normalmaassen besprochen wird. Dieser Bericht ist seit ungefähr zwei Jahren gedruckt, und seit dieser Zeit ist keine Erklärung für diese Differenzen veröffentlicht worden. 2) Hr. Jenkin sagt in dem Jurors Report, als er dieser Etalons erwähnt: »Eine jede der Widerstandsscalen, welche von der Londoner und der Berliner Firma ausgestellt sind, ist bis zu einer Genauigkeit von einem Tausendstel abgeglichen, aber mit einander verglichen weichen die Scaln der zwei Firmen um mehr als ein Procent ab. Die HH. Siemens sprechen die Vermuthung aus, daß sich der zur Anfertigung der Etalons benutzte Neusilberdraht verändert haben möge. Auf der andern Seite theilten die HH. Siemens dem Verfasser mit, daß in der That die zwei Scaln in Berlin ungefähr zu derselben Zeit angefertigt seyen. Sie vermuthen ferner, daß beide nicht dieselbe Temperatur hatten, als sie vom Verfasser verglichen wurden; indessen waren Vorsichtsmaassregeln genommen, um Irrthümer dieser Art zu vermeiden, und ein Unterschied von ungefähr 45° F. würde nöthig seyn, um die Verschiedenheit im beobachteten Widerstande zu erklären«. Und 3) endlich spricht sich Hr. Jenkin <sup>1)</sup> dahin aus, daß möglicherweise die in seiner Tabelle aufgeführten Werthe um 0,1 Proc.

1) *Phil. Mag.* May 1865, p. 366, Anmerkung.

von der Wahrheit entfernt seyn können, aber er glaubt, daß keiner von ihnen um 0,25 Proc. falsch sey.

Dr. Siemens sagt ferner S. 339: »Hr. Matthiessen behauptet nun aber, daß auch diese später angefertigten Widerstandsscalen um etwa 0,5 Proc. größer gewesen wären; wie die 1864 von mir ausgegebenen Widerstandsetalons. Er schließt dies aus dem Widerstande eines Kupferdrahtes, welchen Hr. Jenkin während der Ausstellung von 1862 mit dem der Scalen verglichen habe. Welche Temperatur der Kupferdraht bei beiden, vier Jahre aus einander liegenden Messungen hatte, ist nicht angegeben. War dieselbe nur um  $1\frac{1}{2}^{\circ}$  C. verschieden, so erklärt sich dadurch die Differenz vollständig.«

Ich vermthe, daß sich die hierauf bezügliche Stelle findet in diesen Ann. CXXV, S. 502, wo ich von einem *Etalon* spreche, dessen Widerstand gleich war dem einer Meile reinen Kupferdrahtes (der Kupferdraht, welchen Dr. Siemens anführt) und der gleich war in seinem Widerstande 13,95 Siemens' (London) und 14,12 (Berlin) Einheiten. Der dann folgende Satz lautet: »Zu der Zeit, als ich diesen Widerstand einer Meile reinen Kupferdrahtes für die HH. Gebr. Elliot adjustirte, behielt ich eine Copie davon, welche aus einer andern Sorte Neusilberdraht usw. angefertigt war«, so daß der »Kupferdraht« ein abgeglicher Etalon aus Neusilberdraht war, und deshalb aus demselben Materiale bestand, wie die Etalons, mit denen er verglichen wurde. Die ganze Stelle ist zu lang, um sie in *extenso* wiederzugeben; indessen werden diese Worte genügend darthun, daß sie von Dr. Siemens etwas mißverstanden ist.

Mit Rücksicht auf den Unterschied von 0,8 Proc., welcher sich zwischen der Reproduction der Quecksilbereinheit durch Dr. Siemens und Hrn. Sabine auf der einen Seite und durch Hrn. Hockin und mir auf der andern Seite findet, bemerkt Dr. Siemens S. 340, daß ich nicht die Reultate seiner Bestimmungen mit den meinigen verglichen haben sollte, da ich in mehreren wesentlichen Punk-

ten von der von ihm aufgestellten Methode abgewichen sey. Er führt folgende Punkte an:

- 1) Er behauptet, daß die Formel, deren sich Hr. Hockin und ich für die Correction der konischen Form der Röhren bedienten, nicht so genau sey, als die seinige. Ein Mathematiker, dem ich die Frage zur Entscheidung vorlegte, hat mir mitgetheilt, daß unser Ausdruck vollkommen so genau sey, wie der von Dr. Siemens benutzte (beide Formeln sind nur Näherungsformeln).
- 2) Dr. Siemens erhebt einen Einwand gegen die Methode, nach welcher wir das Gewicht der mit Quecksilber gefüllten Röhre bestimmten. Der größte Unterschied in Dr. Siemens' eigenen Wägungen (*Phil. Mag. Jan. 1861, p. 38*) von Quecksilber aus derselben Röhre beträgt 0,03 Proc., in Sabine's (*Phil. Mag. March 1863, p. 161*) 0,03 Proc. und in unsern (*Report 1864 p. 364*) 0,07 Proc. Hätte sich, wie Dr. Siemens vermuthet, die weiche Haut der Fingerspitzen in die Oeffnungen der Röhre gedrückt, als sie aus dem Troge genommen wurde, so würden wir kaum solche übereinstimmende Wägungen erhalten haben; die größte Differenz zwischen den einzelnen Wägungen der ersten Röhre betrug 0,011, der zweiten 0,007 und der dritten 0,07 Proc.
- 3) Dr. Siemens wünscht, daß wir die zu vergleichenden Widerstände in dem Apparate umgekehrt und Able- sungen in beiden Richtungen gemacht hätten. Wir haben dies nicht gethan, aber etwas Anderes, was demselben gleichkommt; wir bestimmten den Nullpunkt unserer Scale unmittelbar nach jeder Beobachtungsreihe. Es mag hierbei erwähnt werden, daß unsere Brücke so eingerichtet ist, daß die Verschiebung des beweglichen Klotzes um ein Millimeter einer Aenderung in dem Verhältniß der Widerstände von ungefähr 0,01 Proc. entspricht, während dieselbe bei Dr. Siemens' Brücke 0,4 Proc. beträgt; der

Draht auf unserer Brücke ( $2^{\text{mm}}$  Durchmesser) bestand aus einer Platin-Iridium-Legirung, deren Leitfähigkeit durch Erhitzen sich viel weniger ändert, als die von Platin, aus dem Dr. Siemens' Draht ( $0^{\text{mm}},16$  Durchmesser) hergestellt war.

Ein Umstand, welchen weder Dr. Siemens noch Hr. Sabine in ihren Abhandlungen erwähnen, ist, ob ihre Gewichte und Metermaafse eine normale Genauigkeit besaßen; ich meine, ob sie, wie wir, die Vorsicht genommen haben, sich zu überzeugen, daß ihr Gramm und Meter ein absolutes Gramm und Meter waren. Ich zweifle keinen Augenblick, daß ihre Grammgewichte oder die Theilungen ihrer Maafsstäbe gut untereinander übereinstimmten; diess muß sicherlich der Fall gewesen seyn, oder die erhaltenen Resultate könnten nicht so nahe zusammenliegen. Sie geben ferner nicht an, ob sie die Methode der doppelten Wägung benutzten. Alle unsere Gewichtsbestimmungen wurden auf diese Weise ausgeführt.

Ich muß es Andern überlassen zu urtheilen, ob nicht die von Hrn. Hockin und mir angestellten Versuche mit Quecksilber mit ebenso großer Sorgfalt und zahlreichen Vorsichtsmaafsregeln, um genaue Resultate zu erhalten, ausgerüstet sind, als die von Dr. Siemens oder Hrn. Sabine; und schliesslich möchte ich noch meine Ueberzeugung aussprechen, daß, wie das metrische System mit jedem Jahre neuen Boden gewinnt, in der Wissenschaft sowohl wie im täglichen Leben, hauptsächlich, weil es ein zusammenhängendes System für Messung (Länge, Gewicht, Raum, Oberfläche) ist, ebenso zweifellos auch die B. A. Einheit, die einen Theil eines zusammenhängenden Systemes für elektrische Messung (Widerstand, Strom, Quantität, elektromotorische Kraft) bildet, sich nach und nach ausbreiten und alle übrigen verdrängen wird.

---

## **X. Ueber das Sieden einer rotirenden Flüssigkeit; von Albert Mousson.**

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus d. Schriften der Zürch. Gesellsch.)

**Z**ufällig beobachtete ich einen besondern Fall des Siedens einer Flüssigkeit, der mir seiner Einfachheit ungeachtet noch nicht beschrieben scheint. Zu andern Zwecken erhielt man mehrere Stunden destillirtes Wasser im Sieden. Es befand sich in einer grossen bauchigen Kochflasche mit flachem Boden, die auf eine Höhe von 14<sup>cm</sup> etwa 3 Liter fasste und von unten durch eine Gasflamme erwärmt wurde, während der Dampf durch eine aufgesteckte Glasröhre entwich. Zur Erleichterung der Dampfbildung hatte man auf den Boden Kupferfeile gestreut, die sehr ungleich vertheilt waren. Das Sieden war sehr schwach geworden und entwickelte nur da und dort eine kleine Blase, die sich bis zur Oberfläche gleich erhielt, als Zeichen, dass durch die lange Erhitzung die Flüssigkeit eine sehr gleichartige Temperatur gewonnen hatte.

Um bei diesem Zustande die Feile besser nach der Mitte zu häufen, wo die Flamme besonders wirkte, wurde die Flasche rotatorisch erschüttert. Dadurch bildete sich zufällig eine heftig wirbelnde Säule, die nicht mehr als 8 bis 10<sup>mm</sup> Durchmesser hatte. Das untere Ende berührte den Boden und umgab sich mit einer kleinen Wolke feiner aufgewirbelter Metalltheilchen. Der Stamm, bis zur Oberfläche sich erhebend, bildete eine bald gerade, bald geneigte Linie. Was aber diese Wirbelsäule besonders auszeichnete, war eine Reihe kleiner gedrängter Dampfblasen, die der Axe folgten und die oft so gedrängt waren, dass sie eine zusammenhängende Dampfzöhre von etwa 1<sup>mm</sup> Durchmesser bildeten. Die Erscheinung wurde dadurch besonders auffallend, dass jede Dampfbildung an andern Stellen aufgehört hatte. Offenbar stand die ganze Flüssigkeitsmasse um ein Minimum unter dem dem Druck entsprechenden Siedepunkt.



Die wirbelnde Säule mit Dampfrohre war keineswegs stationär, sondern wanderte langsam weiter, stets neue Wassertheile und neuen Metallstaub ergreifend. Sie änderte ihre Stelle, theils in Folge einer allgemeinen Bewegung der ganzen Flüssigkeit, theils beim Neigen der Flasche nach der einen oder andern Seite. Die Gestalt der Säule änderte sich vielfach, indem sie bald gerade emporstieg, bald sich neigte, bald endlich wellenförmige Krümmungen annahm. Sie erinnerte dann unwillkürlich an das Ansehen einer Wasserhose. In letzterer sind es die condensirten Wasserdünste, welche die Säule sichtbar machen, hier sind es die kleinen Dampfbläschen, die das Continuum der Flüssigkeit unterbrechen, allein die Bewegungsbedingungen scheinen ziemlich die nämlichen. Auffallend war es, die gleiche Wirbelsäule in Mitte einer beinahe ruhenden Wassermasse, mehrere ja bis 5 Minuten andauern und sich bisweilen wie durch einen neuen Anstoß beleben zu sehen.

Da der Wirbel mit Dampfblasen seine Stelle verändert, kann die Entstehung der letztern weder von bestimmten Ungleichheiten des Bodens, noch von besonders günstig wirkenden Feilentheilchen herrühren: zwei Umstände, deren Einfluß auf die Entwicklung der Gase und Dämpfe bekannt genug ist; sie muß vielmehr mit der Rotationsbewegung selbst irgendwie in Verbindung stehen. Diefß führt sofort auf die allein annehmbare Erklärung. Die auf die Axe des Wirbels beschränkte Entwicklung der Dämpfe ist eine Folge des verminderten Druckes, den die Fliehkraft des Wirbels daselbst hervorbringt. Während an andern Stellen die Temperatur nicht mehr ganz genügt, um den Druck der Atmosphäre und der Wassersäule zu überwinden, war diefß der Fall an der Stelle, wo die Säule den Boden berührte, und hinwieder scheint die wiederholte Unterbrechung des Wassercontactes an jener Stelle die Erhitzung derselben und damit die Entwicklung neuer Bläschen begünstigt zu haben. Ich bin zu glauben geneigt, daß die Erzeugung der Blasen selbst, unter dem Einfluß der drehenden Bewegung vor sich gehend, mitwirkte, die Bewegung zu er-

halten und besonders die Wirkung der Reibung zu schwächen. Auch die Gegenwart der Blasen in der Axe bewirkt eine Verminderung des Druckes und erleichtert die Entstehung neuer. Außerdem muß begreiflicherweise bei Erklärung der auffallenden Dauer der Wirbel auf die ganz ungewöhnliche Beweglichkeit Rücksicht genommen werden, welche die Flüssigkeiten zunächst bei ihrem Siedepunkte zeigen.

Die Möglichkeit und Richtigkeit obiger Erklärung habe ich auf verschiedenem Wege zu prüfen gesucht. Man kann vorerst die Rechnung zu Rathe ziehen, um eine Vorstellung über die mögliche Druckverminderung in einem solchen Falle zu erhalten. Man nenne  $r$  die Axenentfernung eines cylindrischen Flächenelementes  $\omega$ ; das entsprechende Massenelement wird  $\frac{s}{g} \omega \delta r$  seyn, wenn  $s$  das spec. Gewicht bezeichnet. Bezeichnet ferner  $u$  die Winkelgeschwindigkeit des Wirbels,  $ru$  die wirkliche Geschwindigkeit im Punkte  $r$ ,  $ru^2$  die entsprechende Fliehkraft, so wird das Massenelement nach Außen durch eine Kraft

$$\frac{s}{g} \omega \cdot u^2 r \delta r$$

getrieben. Diese Kraft bewirkt die Druckzunahme  $\omega \delta p$ , welche der Zunahme  $\delta r$  des Radius zugehört. Man erhält also, unter Weglassung des gemeinsamen Factors  $\omega$ :

$$\delta p = \frac{s}{g} u^2 r \delta r \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Zur Vereinfachung der Sache nehme man an, die Winkelgeschwindigkeit  $u$  sey für alle Theile des Wirbels die gleiche. Diese Voraussetzung ist in unserm Fall nicht richtig, da die Angulargeschwindigkeit nach der Axe, wo nichts sie hindert, am größten ist, während sie nach der Peripherie von der umgehenden ruhenden Flüssigkeit vermindert wird. Sie gilt aber für eine mittlere Geschwindigkeit oder für eine Flüssigkeit, die mit der Flasche gedreht wird.

Integriert man (1) von  $r=0$  bis  $r=R$ , Gränze der

Wirbelsäule, so erhält man als Druckerniedrigung in der Axe, verglichen mit dem Drucke der umgebenden Flüssigkeit,

$$\Delta p = \frac{s}{2g} \cdot u^2 R^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Sie ist dem Quadrate der Angulargeschwindigkeit und des Radius  $R$  des Wirbels, oder der absoluten Geschwindigkeit der äufsern Cylinderfläche desselben proportional.

$n$  bezeichne die Anzahl Drehungen in einer Secunde, so ist  $u = 2\pi n$ , also

$$\Delta p = \frac{2\pi^2 s}{g} \cdot n^2 R^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Man wähle zu Einheiten das Centimeter und das Gramm und setze  $s = 1$ ,  $g = 980^{\text{cm}},6$ , ferner  $R = 0^{\text{cm}},8$ , so erhält man

$n =$	1	10	20	30	40	50	100
$\Delta p =$	0,013	1,288	5,153	11,595	20,613	32,208	128,830 Grm.

Diese Drucke in Grammen auf 1 Quadratcentimeter entsprechen Quecksilbersäulen, deren Höhe  $\Delta h$  folgende ist

$\Delta h =$	0,009	0,956	3,825	8,605	15,298	23,904	95,516 Mm.
--------------	-------	-------	-------	-------	--------	--------	------------

Das spec. Gewicht des Quecksilbers zu 13,596 angenommen.

Da nach Regnault beim Siedepunkte  $1^\circ$  Siedepunktänderung einer Druckverminderung von  $26^{\text{mm}},79$  entspricht oder  $1^{\text{mm}}$  Druckänderung einer Siedepunktänderung von  $0^\circ,3733$ , so veranlassen obige Druckänderungen die folgenden Erniedrigungen  $\Delta t$  des Siedepunktes:

$\Delta t =$	0°,0003	0°,036	0°,143	0°,321	0°,571	0°,892	3°,569 Cels.
--------------	---------	--------	--------	--------	--------	--------	--------------

Es folgt daraus, daß es zu einer merklichen Erniedrigung des Siedepunktes einer grossen Rotationsgeschwindigkeit bedarf und es erklärt, wie die Entstehung der Dampfblasen in der einzigen Axe des Wirbels eine grosse Gleichheit der Temperatur in der ganzen übrigen Flüssigkeit voraussetzt.

Der eben berechnete Fall ist, wie gesagt, derjenige des drehenden Bechers der Centrifugalmaschine, wo die paraboloidische Aushöhlung der Mitte der Druckverminderung

entspricht. Diesen Fall zu verwirklichen, befestigte ich den Hals einer Kochflasche von 10<sup>cm</sup> Durchmesser von unten an die Drehungsaxe. Mittelt einer Lampe erhitze man die freischwebende Flasche von unten her bis zur Siedehitze, während die Dämpfe durch eine den Pfropf durchdringende winkelförmig gebogene Röhre seitwärts entweichen konnten. Die Entwicklung der Dampfblasen, durch die Gegenwart von Kupferfeile erleichtert, erfolgte auf einem grossen Theile des Bodens. Setzte man nun die Flasche allmählig in eine drehende Bewegung, bis zu 10 oder 12 Drehungen per Secunde, so sah man die Blasen des ganzen mittlern Theiles des Bodens, gleich nach der Bildung gegen die Axiallinie zusammenströmen und auf Schraubenlinien, wie die Fasern eines Seiles, zur Oberfläche emporsteigen. Diese Erscheinung hat offenbar einen andern Ursprung als die früher beschriebene; die Blasen sind schon gebildet, wenn die Wirkung der Fliehkraft sie ergreift und sie als den im Vergleich zum Wasser leichtern Körper gegen die Axe, dieses hingegen gegen die Peripherie hin drängt. Es ist lediglich die bekannte Anordnung verschieden beweglicher Körper nach den Gesetzen der Dichtigkeit.

Unter wiederholten Versuchen gelingt es bisweilen einmal, auch den ursprünglichen Vorgang zu beobachten. Man löscht die Lampe unter dem rotirenden Gefässe; die Blasenentwicklung hört ringsherum auf, oft aber sieht man sie in der Axe des Wirbels noch einige Momente als eine aufsteigende Blasenreihe fort dauern. Doch war die Erscheinung nie rein und scharf, was seinen Grund in dem Umfang des Wirbels und in der Ausdehnung des mittlern in seinem Druck verminderten Raumes hat. In der That verrieth die oberflächliche schalenartige Vertiefung die Grösse und die nur allmähliche Druckvariation dieses Raumes, während die Gestalt desselben bei freien Wirbeln von geringerem Durchmesser das Ansehen eines tiefen Trichters annimmt.

Damit nicht die ganze Flüssigkeit an der Drehung Theil nehme, wurde der Versuch abgeändert. Eine große Kochflasche, fest von einem Stativ gehalten, wurde von unten erhitzt; durch den Hals der Flasche dagegen tauchte ein an der Centrifugalmaschine von unten befestigter rotirender Apparat ein, der eine Säule von 24<sup>cm</sup> Durchmesser in Bewegung setzte. Es bestand dieser Apparat aus einer 6<sup>mm</sup> weiten Messingröhre, die nicht eintauchte, an der aber ein Kreuz aus vier langen in die Flüssigkeit herabsteigenden Flügeln von Blech angelöthet war. Sie reichten bis nahe zum Boden und ließen zwischen sich einen 6<sup>mm</sup> weiten Zwischenraum mit freiem Wasser. Hatte man die Flüssigkeit lange genug erwärmt, um ihr durch ihre ganze Masse eine dem Siedepunkt sehr nahe Temperatur zu geben und setzte dann den kleinen Flügelapparat in Rotation, so beobachtete man wiederholt in der mittlern Wassersäule, erstens von oben eine tiefe Trichtersenkung, die in einige Blasen von oben eingedrungener Luft fortsetzte, zweitens eine Reihe vom Boden aufsteigender Blasen, die sich unter dem Einfluß der Rotation entwickelten, da der ganze übrige Boden des Gefäßes oft gleichzeitig davon frei war. Meist verschwanden die sich erhebenden Dampfblasen in der Nähe der Spitze des obern Trichters, was vermuthlich einer lokalen Erkältung der Flüssigkeit durch die eintretende äußere Luft beizumessen ist. Die aufsteigende Blasenreihe scheint mir genauer das Phänomen der freien Wirbelsäule wiederzugeben, obgleich noch hier die wesentliche Verschiedenheit besteht, daß die Wassersäule nicht in ihr selbst die größte Rotationsgeschwindigkeit besitzt, sondern erst in der Entfernung der Flügel, von wo sie mittelbar der Säule mitgetheilt wird. Erst bei Verlangsamung der Flügelbewegung gestaltet sich die mittlere Wassersäule zu einem wahren Wirbel, der aber zu kurze Zeit dauert, um die Erscheinung in ihrer Vollkommenheit längere Zeit zu unterhalten.

Ich glaube aus diesen wenigen Versuchen schließen zu

dürfen, daß die Rotation einer siedenden Flüssigkeit zwei verschiedene Erscheinungen veranlassen kann, die meist sich mischen, bisweilen indess getrennt auftreten. Die erste, häufigere, ist eine einfach durch die Fliehkraft bewirkte Concentration der entstandenen Dampfblasen nach der Axe der Rotation, die andere, zweite, dagegen eine besondere Dampfentwicklung, herrührend von einer localen Druckverminderung und Siedepunktserniedrigung in der Axe des Wirbels.

---

## **XI. *Meteoritenfall bei Saint-Mesmin im Aube-Departement am 30. Mai 1866.***

---

Ueber dieses Ereigniß hat Hr. Daubrée der Pariser Akademie einen Bericht erstattet (*Compt. rend. T. LXII, p. 1305*), aus welchem Folgendes entlehnt seyn mag.

Am 30. Mai 1866 Morgens gegen 3<sup>h</sup> 45' beobachtete man an mehren Orten des Aube-Departement bei windstillem Wetter und wenig bewölktem Himmel eine von WNW nach OSO rasch fortziehende Feuerkugel, die eine große Helligkeit (nach Aussage Einiger von röthlicher Farbe) verbreitete, einen langen feurigen Schweif nach sich zog und unter Detonationen zerplatzte. Die erste dieser Detonationen war die stärkste, dann folgten innerhalb ein Paar Sekunden zwei minder starke, und darauf eine ganze Reihe immer schwächer werdende, unterbrochen von einem Rollen wie beim Donnern. Das Ganze dauerte etwa eine Minute. An drei verschiedenen Orten, sämmtlich in dem Weichbilde von Saint-Mesmin, wurden Steine aufgefunden, die etwa ein Viertel-Meter tief in den Boden eingedrungen waren. Der erste dieser Steine, von roh prismatischer Form, wog 4,2 Kilogrm.; der zweite, von roh pa-

rallelepipedischer Form, 660 Meter vom ersten entfernt gefunden, wog 2,21 Kilogr., und der dritte, mehr rundlich, respective 1432 und 1850 Meter von den beiden ersten niedergefallen, hatte ein Gewicht von 1,86 Kilogr.

Dieser Meteorit hat ein spec. Gewicht von 3,56 und ist bis auf 33 Proc. in concentrirter, kochender Salzsäure löslich. Er gleicht am meisten dem von Parnallee, Bremer-vörde, Aigle und Honolulu.

Nach einer von Pisani unternommenen Analyse (a. a. O. S. 1326) hat er ein spec. Gew. = 3,426, ist magnetisch, schließt nicht-magnetischen Schwefelkies ein, löst sich zu 59,4 Proc. in kochender Salzsäure, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, und enthält im

löslichen Theil:		unlöslichen Theil:	
Kieselerde	17,00	Kieselerde	21,10
Talkerde	19,54	Thonerde	3,00
Eisenoxydul	11,84	Eisenoxydul	5,37
Natron	1,92	Talkerde	6,10
Nickel	0,72	Kalk	1,09
Eisen	4,94	Kali und Natron	1,21
Eisenkies ( $\text{Fe}_7\text{S}_8$ )	2,99	Chromeisen	2,18
	<u>58,95</u>		<u>40,05.</u>

Der magnetische Theil (Nickeleisen) beträgt etwa 5,6 Proc.

## **XII. *Der Meteorit von Tamentit in Tuat in Afrika nach dem Berichte Gerhard Rohlf's von Dr. Arthur Baron Safs.***

In Petermann's Mittheilungen finde ich aus »Gerhard Rohlf's Tagebuch seiner Reise durch Marokko nach Tuat, 1864, 3. Abschnitt: Reise von Karsas im Ued Sraura nach Ain Salah, 29. Juli bis 17. September, und: Allgemeine Beschreibung von Tuat« (Petermann's Mitth. 1865, S. 409), folgende Mittheilung über einen Meteoriten, der in Tamentit (nach Petermann's Karte dieser Gegend in den Mittheilungen 1865 Taf. 14 unter 27° 20' 15" n. Br. und 1° 30' 7" westl. L. von Paris gelegen) im Hofe der Kasbah liegt. Der Stein soll vom Himmel gefallen seyn und erscheint den Eingebornen außerordentlich merkwürdig. »Er soll erst Silber gewesen seyn und sich dann in Eisen verwandelt haben. Sein Durchmesser beträgt  $\frac{1}{2}$  Meter; von außen ist er schwarz, glänzend, mit großen Fingereindrücken versehen.«

## **XIII. *Aelterer Meteoritenfall.***

In Cook's *Voyages*, edited by Barrow, Edinb. 1860 p. 19<sup>1)</sup> findet sich folgende Nachricht: Donnerstag d. 8. Dec. 1768 nachdem wir Rio verlassen hatten . . Am 23. beobachteten wir eine Mondfinsternis, und um etwa sieben Uhr morgens erschien im Westen eine kleine weiße Wolke, von der ein feuriger Schweif ausging, der sich westwärts ausdehnte; etwa zwei Minuten hernach hörten wir zwei distincte laute Explosionen, wie Kanonenschläge, einander folgend, worauf die Wolke verschwand (Mittheilung vom Prof. Miller in Cambridge).

1) Und auch in der Original-Ausgabe.



## DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND CXXIX.

I. *Optische Experimental-Untersuchungen;*  
*von G. Quincke.*

(Fortsetzung von Bd. 127, S. 1 — 29 u. 199 — 237; Bd. 128, S. 355 — 399  
 u. S. 541 — 564; Bd. 129, S. 44 — 57.)

VI. Ueber Newton'sche Farbenringe und totale Reflexion des  
 Lichtes bei Metallen.

49.

Dass dünne Goldblättchen mit grüner Farbe durchsichtig sind, dass also das Licht in Metalle bis zu einer merklichen Tiefe eindringt, ist schon seit langer Zeit bekannt. Thomas Young<sup>1)</sup> giebt die Dicke eines solchen Goldblatts kleiner als  $\frac{1}{10000}$ " engl. =  $0^{\text{mm}},00254$  an. Faraday<sup>2)</sup> hat durchsichtige Metallschichten von Gold, Palladium, Platin, Rhodium, Silber und Kupfer auf verschiedene Weise hergestellt, und auf die verschiedene Färbung und Durchsichtigkeit derselben bei verschiedener Molecular-Beschaffenheit aufmerksam gemacht.

Aus den Untersuchungen, welche ich selbst im Jahre 1863 bekannt gemacht habe, ging hervor, dass Licht  $\perp$  zur Einfallsebene polarisirt mit grösserer Intensität in die Metalle eindringt, als Licht  $\parallel$  der Einfallsebene polarisirt. Die Bestimmungen der elliptischen Polarisation des eingedrungenen und zurückgeworfenen Lichtes deuteten darauf hin, dass das Verhältniss der Amplituden der beiden Strahlen-

1) Th. Young, *lect. on nat. phil. I, p. 411.* 1807.

2) *Phil. trans.* 1857. p. 156. — Faraday, *Experim. res. in chemistry and physics* p. 409 — 410.

componenten  $\mp$  und  $\perp$  zur Einfallsebene polarisirt, von der Dicke der untersuchten Metallschicht (Gold, Silber, Platin) oder also dem Wege abhinge, welchen das Licht im Metall zurückzulegen hatte. Der Phasenunterschied schien unabhängig von der Dicke zu seyn<sup>1)</sup>.

Bestimmtere Angaben konnte ich damals nicht machen, da es außerordentlich schwer war, zu entscheiden, ob die beobachteten großen Unterschiede in den Azimuthen und kleinen Unterschiede in den Phasendifferenzen in einer Aenderung der Molecular-Beschaffenheit des Metalls, oder in der verschiedenen Dicke der Metallschicht ihren Grund hatten. Vielfache Versuche, bei denen die Metallschichten auf sehr verschiedene Weise hergestellt wurden, haben mir jetzt gezeigt, daß beide Ursachen von Einfluß sind.

## 50.

Um die Dicke einer Metallschicht auf einer ebenen Glasplatte zu bestimmen, habe ich zwei verschiedene Methoden angewandt, die beide auf Beobachtung sogenannter Newton'scher Farbenringe beruhen.

Die *erste Methode* besteht darin, daß man mit einem Messer oder sonst auf passende Weise einen Theil der dünnen Metallschicht fortnimmt, so daß dieselbe durch eine gerade Linie  $GG_1$  (Fig. 4 Taf. III) begränzt ist. Gegen den von Metall entblößten Theil der Glasplatte drückt man eine Glaslinse von schwacher Krümmung (Brillenglas von 36" bis 60" Brennweite), bis Newton'sche Farbenringe mit schwarzem centralen Fleck im reflectirten Licht erscheinen. Am besten legt man das Planglas mit der Metallschicht auf ein Holzbrettchen, das mit mattgeschwärztem Papier bedeckt ist, und drückt durch zwei dünne Holzleisten  $AA_1$  und  $BB_1$  und Schrauben (vergl. Fig. 4) die Linse gegen das Planglas. Durch passendes Anziehen der Schrauben  $A$  und  $B$  kann man es dahin bringen, daß die untere Linsenfläche die Metallschicht an der Gränze  $GG_1$  berührt, was sich aus der Verzerrung

1) Monatsber. d. Berl. Akad. 16. März 1863, S. 122.

der Farbenringe beurtheilen läßt. Die Farbe, welche die Luftschicht von gleicher Dicke wie die Metallschicht an der Grenze  $GG_1$  zeigt, giebt dann die Dicke derselben. Das Verfahren besitzt den Nachtheil, daß leicht Staubtheilchen zwischen Linse und Planglas unbemerkt bleiben, und man dann eine zu große Dicke der Metallschicht findet. Man muß also mehrere Bestimmungen machen und für möglichst reine Glasoberflächen sorgen.

Da Newton <sup>1)</sup> nur wenige Farbenabstufungen und denen entsprechende Luftdicken angiebt, so habe ich nach den Bestimmungen von Brücke <sup>2)</sup> und Wertheim <sup>3)</sup> und den Versuchen des Letzteren über die Farben, welche comprimirtes Glas mit polarisirtem Lichte zeigt, die folgende Tabelle zusammengestellt, wobei die Wellenlänge für mittlere gelbe oder weiße Strahlen in Luft  $= 0^{\text{mm}},0005506$  angenommen ist. Luftdicken, die Vielfache von Viertelwellenlängen sind, begrenzen die einzelne Farbengruppen, die den verschiedenen hellen und dunklen Ringen entsprechen. Die Farben der ersten und zweiten Gruppe geben also die Farben erster Ordnung, der dritten und vierten Gruppe die Farben zweiter Ordnung u. s. f. In der vierten Columne sind die Differenzen zweier aufeinander folgenden Luftdicken gegeben (in Milliontel Millimeter). Darnach ändert sich die Farbe mit wachsender Luftdicke am schnellsten in der Nähe der Stellen, wo die Dicke ein gerades Vielfache einer Viertelwellenlänge beträgt, d. h. in der Nähe der Grenzen der verschiedenen Ordnungen finden sich die sogenannten empfindlichen Färbungen (*teintes sensibles*). Für solche Dicken würde also die Bestimmung am genauesten seyn. Größere Dicken als die, welche in der folgenden Tabelle enthalten sind, lassen sich mit Hülfe eines rothen Glases oder einer monochromatischen Flamme bestimmen.

1) *Newton, optice lib. II, 2, p. 225.* — *Biot, traité de phys. IV, p. 77, 1816.*

2) *Pogg. Ann. Bd. 74, 1848, S. 584.*

3) *Ann. de chim. et de phys. t. 40, 1854, p. 180.*

## XXXIX. Newton'sche Farbenringe.

Farben, welche im reflectirten und durchgehenden Lichte für senkrecht auffallende Strahlen eine Luftschicht von der angegebenen Dicke zeigt.

(Wellenlänge für mittlere gelbe oder weiße Strahlen = 0<sup>m</sup>,0005506.)

	No.	Luftdicke		Diff.	Farbe	
		Mil- liontel Engl. Zoll	Mil- liontel Milli- meter		Reflectirt	Durchgehend
I. Ordnung.	1. Ring.	1	0	0	Schwarz	Weiß
		2	0,78	20	Eisengrau	Weiß
		3	1,91	28,5	Lavendelgrau	Gelblich Weiß
		4	3,11	30,5	Graublau	Bräunlich Weiß
		5	4,29	30	Klareres Grau	Gelbbraun
		6	4,61	8	Grünlich Weiß	Braun
		7	5,10	12,5	Fast rein Weiß	Klares Roth
		8	5,25	4	Gelblich Weiß	Carminroth
		9	5,41 $\frac{\lambda}{4}$	4	Blasses Strohgelb	Dunkel Rothbraun
	2. Ring.	10	5,53	140,5	Strohgelb	Dunkel Violet
		11	6,02	12,5	Klares Gelb	Indigo
		12	6,53	13	Lebhaftes Gelb	Blau
		13	8,46	49	Braungelb	Grau Blau
		14	9,84	37,5	Röthlich Orange	Bläulich Grün
		15	10,55	15,5	Warmes Roth	Blafs Grün
		16	10,84 $\frac{2\lambda}{4}$	7,5	Tieferes Roth	Gelblich Grün
II. Ordnung.	3. Ring.	17	11,12	282,5	Purpur	Helleres Grün
		18	11,32	5	Violet	Grünlich Gelb
		19	11,59	7	Indigo	Goldgelb
		20	13,07	37,5	Blau (Himmelblau)	Orange
		21	14,33	32	Grünlich Blau	Bräunlich Orange
		22	14,70	9,5	Grün	Hell Carminroth
		23	16,26 $\frac{3\lambda}{4}$	39,5	Helleres Grün	Purpur
	4. Ring.	24	16,59	8,5		
		25	17,05	421,5	Gelblich Grün	Violet-Purpur
		26	17,91	11,5	Grünlich Gelb	Violet
		27	18,66	22	Reines Gelb	Indigo
		28	19,64	19	Orange	Dunkelblau
		29	21,67 $\frac{4\lambda}{4}$	25	Lebhaft Röthl. Orange	Grünlich Blau
				51,5		
				13,5	Dunkel Violet-Roth	Grün

	No.	Luftdicke		Diff.	Farbe	
		Mil- liontel Engl. Zoll	Mil- liontel Milli- meter		Reflectirt	Durchgehend
III. Ordnung.	5. Ring.	30	22,20	564	Helles bläul. Violet Indigo Blau (grünl. gefärbt) Meergrün Glänzendes Grün	Gelblich Grün Unreines Gelb Fleischfarben Braunroth Violet
		31	22,66	575,5		
		32	24,76	629		
		33	26,26	667		
		34	27,09 $\frac{5\lambda}{4}$	688		
	6. Ring.	35	28,07	713	Grünlich Gelb Fleischfarbe Carminroth Matt Purpur Violet Grau	Graublau Meergrün Schön Grün Matt Meergrün Gelblich Grün
		36	29,43	747,5		
		37	30,20	767		
		38	31,91	810,5		
		39	32,52 $\frac{6\lambda}{4}$	826		
IV. Ordnung.	7. Ring.	40	33,11	841	Graublau Matt Meergrün Bläulich Grün Schön Hellgrün Hell Grau Grün	Grünlich Gelb Gelbgrau Malven Grauroth Carminroth Grau Roth
		41	33,68	855,5		
		42	34,33	872		
		43	35,65	906,5		
		44	37,93 $\frac{7\lambda}{4}$	963,5		
	8. Ring.	45	39,51	1003,5	Grau, fast Weiss Fleischroth	Graublau Grün
		46	40,33 $\frac{8\lambda}{4}$	1024		
V. Ordnung.	9. R.	47	46 $\frac{9\lambda}{4}$	1169	Mattes Blaugrün	Matt Fleischroth
	10. R.	48	52,5 $\frac{10\lambda}{4}$	1334	Matt Fleischroth	Matt Blaugrün

## 51.

Die *zweite Methode* der Bestimmung der Dicke einer Metallschicht lässt sich nur bei Silber anwenden, und rührt von Fizeau<sup>1)</sup> her. Man legt ein Jodkorn auf das Silber, verwandelt dieses in Jodsilber und bestimmt die Farbe der Jodsilberschicht. Ist  $s$  die Dicke der entsprechenden Luftschicht der Newton'schen Farbenringe, von gleicher Farbe wie die Jodsilberschicht, ist ferner

1) *Compt. rend. T. LII, 1, 1861, p. 274.*

das Aequivalent des Silbers  $Ag = 107,9$

„ des Jodsilbers  $JAg = 234,9$

die Dichtigkeit des Jodsilbers  $d_1 = 5,602$

„ des Silbers  $d_2 = 10,55$

der Brechungsexponent des Jodsilbers  $n_1 = 2,246$

so ist die gesuchte Dicke  $D$  der Silberschicht, aus der sich das Jodsilber gebildet hatte

$$D = \frac{Ag}{JAg} \cdot \frac{d_1}{d_2} \cdot \frac{1}{n_1} s = 0,1086 s.$$

Dies Verfahren setzt voraus, daß das Jodsilber an derselben Stelle bleibt, wo das Silber sich befand, aus dem es sich gebildet hat, und ferner, daß das spec. Gew. der Silberschicht und der Brechungsexponent des Jodsilbers den angegebenen Werth haben. Diese Voraussetzungen werden nur angenähert erfüllt und die Bestimmungen der Silberdicke also fehlerhaft seyn. Das Verhältniß der Dicken an verschiedenen Stellen derselben Silberschicht läßt sich damit aber ganz gut bestimmen und sind dabei die von Staubtheilchen herrührenden Fehler der ersten Methode nicht zu befürchten.

Versuche bei anderen Metallen als Silber in ähnlicher Weise die Dicke zu bestimmen durch Bildung einer durchsichtigen chemischen Verbindung des Metalls führten nicht zu befriedigenden Resultaten.

## 52.

Zunächst fragt es sich, bis zu welcher Tiefe dringt das Licht in Metalle ein.

Am einfachsten läßt sich dies an einer keilförmigen Metallschicht untersuchen, deren Dicke von einer Stelle zur anderen allmählig zunimmt. Durch dieselbe wird um so weniger Licht hindurchgehen, je näher die betreffende Stelle dem dickeren Ende des Keiles liegt; hat man also nur die Stelle aufzusuchen, durch welche noch Strahlen einer intensiven Lichtquelle, etwa der Sonne, ins Auge gelangen, und die Dicke der Metallschicht nach der in §. 50 angegebenen Methode zu bestimmen. Die Tiefe, bis zu welcher das Licht in das Metall eindringt, wird auf diese Weise

zu klein gefunden, um so kleiner, je geringer die Helligkeit der angewandten Lichtquelle ist, da das Auge aus dem Metall austretende Strahlen von sehr geringer Intensität nicht mehr wahrnehmen kann. (Vergl. §. 8.)

Warren de la Rue und Faraday fanden durch Wägung die Dicke eines Goldblättchens etwa  $0^{\text{mm}},00009$  <sup>1)</sup>. Vorläufige Messungen, die ich <sup>2)</sup> selbst bei Gelegenheit der Untersuchung durchsichtiger Metallschichten von gleichförmiger Dicke angestellt, hatten gezeigt, daß Goldblatt von  $0^{\text{mm}},00016$ , Platin von  $0^{\text{mm}},0004$  und Silber von  $0^{\text{mm}},00009$  Dicke für senkrecht auffallende Strahlen noch durchsichtig war. Es mußte also die dickere Seite der keilförmigen Metallschicht noch dicker seyn, als die eben angeführten Zahlen angaben. Ich glaubte auf diese Weise nicht bloß in Längeneinheiten, sondern auch in Wellenlängen die Tiefe angeben zu können, bis zu der das Licht in die Metalle eindringt, da Faraday <sup>3)</sup> erwähnt, daß Metallschichten von verschiedener Dicke concentrische farbige Ringe zeigen. Unter der Voraussetzung, daß sich Metalle wie andere durchsichtige Körper verhalten, konnte man aus der Anzahl dieser Ringe auf die Anzahl von Viertel-Wellenlängen schließen, die der Lichtstrahl in das Metall eindrang. Freilich war mir sehr auffallend, daß Faraday die Dicke des Metalls zu  $\frac{1}{100}$  oder  $\frac{1}{500}$  einer Lichtwelle (in Luft?) angiebt, woraus ein ungemein großer Brechungsexponent des Metalls folgen würde, während ich selbst mit anderen Methoden denselben bei Gold und Silber entweder kleiner als 1, oder doch wenig größer als 1 gefunden hatte. (Vgl. §. 61.)

1) *Exper. res. IV, p. 393.*

2) Vergl. §. 44 und Monatsber. der Berl. Akad. 16. März 1863, S. 122, sowie Pogg. Ann. Bd. 120, 1863 S. 602. In jenen Mittheilungen vom Jahre 1863 ist jedoch die Dicke der Metallschicht doppelt so groß angegeben, als sie in Wirklichkeit war, da ich unvorsichtiger Weise bei der Bestimmung der Luftdicke aus der Farbe der Newton'schen Farbenringe Angaben einer Tabelle benutzt hatte, die sich bei näherer Betrachtung fehlerhaft erwiesen.

3) *Exper. res. T. IV, p. 407.*

Um Silberschichten verschiedener Dicke herzustellen, ist besonders die Martin'sche Versilberungsflüssigkeit (§. 47.) sehr geeignet. Man verfährt am einfachsten in der Weise, daß man unter die zu belegende Glasfläche ein gerades cylindrisches Glasrohr bringt. An der Stelle, wo die Glasflächen sich berühren, ist die Dicke des abgeschiedenen Silbers am geringsten. Wäre die Berührung von Glasfläche und Glasrohr vollkommen, so hätte man an der Berührungsstelle die Silberdicke 0 zu erwarten. In Wirklichkeit scheidet sich aber auch hier eine dünne Silberschicht ab, deren Dicke zwischen  $0^{\text{mm}},003$  und  $0^{\text{mm}},007$  schwankt. Die Dicke des Silbers ist um so größer, je dicker die Flüssigkeitsschicht war, aus der sich das Silber abgesetzt hat. Man erhält also zu beiden Seiten der Berührungslinie des Cylinders zwei keilförmige Silberschichten, deren dünnere Seiten einander zugewandt sind. Der Winkel des Keiles ist um so größer, je kleiner der Radius der angewandten Cylinderfläche war. Ich habe solche von  $1^{\text{mm}},3$  bis  $120^{\text{mm}}$  Radius benutzt, gewöhnlich Glasröhren von  $6^{\text{mm}}$  Durchmesser, welche entweder unter die aufgehängte Glasplatte (Fig. 3 Taf. III) oder paarweise zwischen zwei horizontale Glasplatten gelegt wurden, deren zugewandte Flächen dann nach dem früher (§. 45.) beschriebenen Verfahren gleichzeitig belegt wurden.

Statt der Cylinderfläche kann man auch Kugelflächen (Uhrgläser) unter die zu belegende Glasfläche bringen und das Silber in gleicher Entfernung vom Berührungspunkte der Kugelfläche und der Planfläche in gleicher Dicke sich absetzen lassen. Die zu belegenden Planflächen werden in der früher (§. 45.) beschriebenen Weise geputzt; die gekrümmten Glasflächen einfach mit Alkohol und destillirtem Wasser gereinigt.

Mit der Petitjean'schen Versilberungsflüssigkeit (§. 45.) lassen sich solche prismatische oder linsenförmige Silberschichten ebenfalls erhalten, die im wesentlichen dieselben Eigenschaften, wie die nach dem Martin'schen Verfahren



hergestellten, zeigen. Freilich gelingt es nicht immer, das Silber aus der Petitjean'schen Flüssigkeit in der geeigneten Form sich absetzen zu lassen.

Je nachdem man einen Cylinder oder eine Kugelfläche zu ihrer Herstellung benutzte, hat die Silberschicht annähernd die Gestalt einer Luftschicht zwischen Planglas und Cylinderfläche oder zwischen Planglas und Linsenfläche wie bei den Newton'schen Farbenringen. An der Silberschicht nimmt man im ersten Falle helle und dunkle Streifen, im zweiten Falle helle und dunkle Ellipsen wahr.

Bei *Reflexion in Luft* zeigen senkrecht auffallende Strahlen von der Mitte aus:

dunkel, hell, dunkel, hell.

Bei *Reflexion in Glas*:

hell, dunkel, hell, dunkel, hell.

Im *durchgehenden Lichte* folgen sich von der Mitte aus:

hell, dunkel, hell, dunkel

und ist die Erscheinung dieselbe, mag der Lichtstrahl von der Luft oder Glasseite aus in das Metall übergehen.

Im durchgehenden Lichte erschienen dieselben Stellen hell, die bei Reflexion in Luft dunkel erschienen und umgekehrt.

Das Ansehen der Interferenzstreifen ändert sich in der Nähe der centralen Zone mit dem Einfallswinkel, während die Lage der äußeren dunklen Interferenzstreifen von dem Einfallswinkel unabhängig ist. Einige Male habe ich freilich eine geringe Abnahme des Abstandes dieser Interferenzstreifen bei wachsendem Einfallswinkel beobachtet.

Für reflectirtes Licht,  $\neq$  der Einfallsebene polarisirt, bleibt die centrale Zone bei *Reflexion in Luft*, wie sie für senkrecht auffallende Strahlen war; nur werden die Interferenzstreifen um so matter, je größer der Einfallswinkel. Für Licht,  $\perp$  zur Einfallsebene polarisirt, wird bei Reflexion in Luft mit wachsendem Einfallswinkel die dunkle centrale Zone breiter und erhält, wenn der Einfallswinkel etwa  $70^\circ$  ist, eine helle Stelle, deren Breite ebenfalls zunimmt. Die Fig. 5 Taf. III stellt das Ansehen der Interferenzstreifen für

verschiedene Einfallswinkel bei Reflexion in Luft für  $\neq$  und  $\perp$  zur Einfallsebene polarisirtes Licht dar.

Mit rothem oder blauem Glase habe ich in den meisten Fällen keinen Unterschied in der Streifenbreite gefunden. Nur bei Silberschichten, deren Dicke sehr allmählig zunahm, habe ich einen Unterschied in der Breite der ersten dunklen Zone wahrnehmen können, bei Einfallswinkeln größer als  $60^\circ$ . Die Breite war für rothes Licht ein wenig größer, als für blaues. In dieser Beziehung unterscheiden sich also diese Interferenz-Erscheinungen an dünnen Metallblättchen wesentlich von denen, welche man an anderen durchsichtigen Substanzen beobachtet.

Wendet man auf die durchsichtige Silberschicht dieselben Schlüsse an, wie auf eine Luft- oder Wasserschicht, in welcher sich Newton'sche Farbenringe wahrnehmen lassen, so würde aus den eben erwähnten Thatsachen folgen, daß *das Licht bis zu einer Tiefe von drei Viertel-Wellenlängen in das Metall eindringt, und aus dem Innern zurückgeworfen wird.* Die Silberdicke der zweiten hellen Zone im durchgehenden oder der zweiten dunklen Zone im reflectirten Licht erlaubt den Brechungsexponenten des Silbers zu bestimmen. *Der Brechungsexponent des Metalls würde demnach, wie der Abstand der Interferenzstreifen für rothe und blaue Strahlen derselbe seyn.*

In der folgenden Tabelle sind einige Beobachtungen über die Breite  $2b$  der Zonen für senkrecht auffallende Strahlen zusammengestellt. Unter  $\varepsilon$  ist die den verschiedenen Zonen entsprechende Silberdicke angegeben, nach der Methode des §. 51. bestimmt. Die erste, zweite, dritte Zone sind durch den Index 1 2 3 an dem betreffenden  $b$  oder  $\varepsilon$  unterschieden. Silber No. 47 und 53 waren durch Unterlegen einer Cylinderfläche von  $3^{\text{mm}}$ , 1 Radius, No. 66 und 67 durch Unterlegen einer Cylinderfläche von  $120^{\text{mm}}$  Radius unter die ebene Glasfläche mit Martin'scher Versilberungsflüssigkeit hergestellt. Unter  $\lambda$  steht die Wellenlänge des Lichtes im Silber, unter  $n$  der Brechungsexponent, berechnet unter der Voraussetzung, daß  $\varepsilon_s = 3 \frac{\lambda}{4}$  ist.

## XL.

	$2b_1$	$2b_2$	$2b_3$	$\varepsilon_1$	$\varepsilon_2$	$\varepsilon_3$	$\lambda$	$n$
--	--------	--------	--------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------	-----

## Silber No. 47.

beob.	mm 1,2	mm 1,6	mm 2,4	mmm 0,014	mmm 0,030	mmm 0,061		
ber.				0,020	0,040	0,061	mmm 0,0813	6,769

## Silber No. 53.

beob.	mm 0,6	mm 1,9	mm 3,2	mmm 0,020	mmm 0,027	mmm 0,056		
ber.				0,019	0,038	0,056	mmm 0,0747	7,372

## Silber No. 66.

beob.	mm 6,6	mm 10,8	mm 17	mmm 0,0115	mmm 0,018	mmm 0,040		
ber.				0,011	0,022	0,033	mmm 0,044	12,51

## Silber No. 67.

beob.	mm 6,8	mm 12,8	mm 18,6	mmm 0,012	mmm 0,021	mmm 0,036		
ber.				0,012	0,024	0,036	mmm 0,048	11,47

Im Allgemeinen ist  $\varepsilon_3$  nahezu  $= 3\varepsilon_1$ , dagegen  $\varepsilon_2$  immer  $< 2\varepsilon_1$ .

Die verschiedenen Silberplatten ergeben sehr verschiedene Werthe der betreffenden Gröfsen, je nach der Modification, in welcher sich das Silber abgeschieden hatte. Immer ist aber der Werth von  $n >$  als der aller bekannten Brechungsexponenten.

Uebrigens darf man den angeführten Messungen keinen zu grofsen Werth beilegen, da besonders die Bestimmung der äufsersten Zone ungenau ist.

Auffallender Weise zeigten dieselben Silberplatten mit einer anderen Methode <sup>1)</sup> untersucht, auf welche ich weiter unten noch zurückkommen werde, einen Brechungsexponenten  $< 1$ , oder gar einen unmöglichen, nämlich negativen, Werth des Brechungsexponenten.

1) Monatsber. der Berl. Akad. 16. März 1863 S. 125 oder einem ähnlichen Verfahren mit Billet'schen Halblinsen *Ann. de chim. t. 64. 1862, p. 410.*

Aus der merkwürdigen Thatsache, daß der Fransenabstand sich mit der Neigung der einfallenden Strahlen nicht ändert, geht ferner hervor (immer unter der Voraussetzung, daß sich die Metallschicht wie andere durchsichtige Substanzen verhält), daß *der Brechungswinkel im Metall eine constante Grösse seyn muß, unabhängig vom Einfallswinkel*, oder daß der Brechungsexponent, wenn das Snellius'sche Brechungsgesetz für Metalle Gültigkeit hätte, proportional dem Sinus des Einfallswinkels zunehmen müßte, was wieder mit den früher von mir angestellten Versuchen<sup>1)</sup> im Widerspruch ist.

## 54.

Bei *Reflexion in Glas* ist die Erscheinung noch viel complicirter als bei Reflexion in Luft, zum Theil, weil hier auch noch die totale Reflexion mit ins Spiel kommt.

Belegt man die Hypotenusenfläche eines rechtwinkligen Flintglas- oder Crownglas-Prismas mit einer dünnen Silberschicht, so sieht man beim Hinaufblicken durch eine Kathetenfläche den bekannten blauen Bogen, der das Gesichtsfeld der totalen und gewöhnlichen Reflexion trennt, an derselben Stelle, wie wenn die Metallschicht nicht vorhanden wäre. Der Bogen ist um so deutlicher wahrzunehmen, je dünner die Metallschicht ist. Für Licht senkrecht zur Einfallsebene polarisirt läßt sich der blaue Bogen noch bei Silberschichten von 0<sup>mm</sup>,040 Dicke, für Licht  $\perp$  der Einfallsebene polarisirt noch bei Silberschichten von 0<sup>mm</sup>,020 Dicke wahrnehmen. Bei grösseren Dicken habe ich ihn nicht mehr beobachten können. Die Lage des blauen Bogens scheint jedoch von der Dicke der Metallschicht vollkommen unabhängig. In der Gestalt desselben war wenigstens kein Sprung wahrzunehmen, wenn die Hypotenusenfläche des Prisma's zur Hälfte durch Luft, zur Hälfte durch eine dünne Metallschicht von gleichförmiger Dicke begränzt wurde, und die Gränzlinie beider senkrecht zur brechenden Kante des Prismas stand.

Hinter der Metallschicht konnte sich Luft oder Wasser

1) Pogg. Ann. Bd. 120, 1863, S. 599 sqq.

befinden. In dieser Beziehung verhält sich also das Silber wie andere durchsichtige Substanzen, die in dünnen Lagen die Hypotenusenfläche eines Prisma's bedecken, und einen größeren Brechungsexponenten als das Prisma haben.

Wird Licht unter einem Einfallswinkel  $>$  als der Gränzwinkel der totalen Reflexion reflectirt, so erscheint die dünne Silberschicht in verschiedenen Farben, die von den gewöhnlichen Interferenzfarben, wie man sie an den Newton'schen Farbenringen beobachtet, vollständig verschieden sind. Sie zeichnen sich dadurch aus, daß in ihnen Braun und Blau vorherrschen, während Grün vollständig fehlt. Nur in ganz besonderen Fällen tritt ein Blau mit einem Stich ins Grüne auf. Zum Theil erscheinen dieselben Farben unter größeren Einfallswinkeln bei dünneren Silberschichten, wie unter kleineren Einfallswinkeln bei dickeren Schichten, ohne daß dies aber allgemeine Gültigkeit hätte. Die Farbe ist eine andere bei demselben Einfallswinkel und derselben Silberschicht, wenn sich Wasser statt Luft hinter dem Silber befindet, auch in den Fällen, wo der Einfallswinkel  $<$  als der Gränzwinkel der totalen Reflexion ist. Die Farben haben dabei den erwähnten Charakter, und kehrt ein Theil der Farben bei größeren Einfallswinkeln und Wasser hinter der Silberschicht wieder, die man bei kleineren Einfallswinkeln und Luft hinter der Silberschicht wahrnimmt. Die Farbe ist für Licht  $\neq$  und  $\perp$  zur Einfallsebene polarisirt verschieden, und werde ich auf die ziemlich complicirte Erscheinung noch später bei messenden Versuchen (§. 58. und 59.) zurückkommen, so weit sich überhaupt mit Worten eine Vorstellung der Erscheinung geben läßt.

Aus der Verschiedenheit dieser und der gewöhnlichen Interferenzfarben folgt übrigens schon, daß der in Längeneinheiten (nicht in Wellenlängen) gemessene Gangunterschied der interferirenden Strahlen für verschiedene Farben verschieden ist. Dies ist vollkommen in Uebereinstimmung mit früheren Versuchen (§. 7.), denen zufolge verschieden farbiges Licht bis zu verschiedener Tiefe in das dünnere Medium eindringt.

Für Licht  $\neq$  der Einfallsebene polarisirt nimmt bei Reflexion in Glas die Breite der hellen centralen Zone mit wachsendem Einfallswinkel allmählig zu. Die Breite der zweiten dunklen Zone bleibt dagegen, so lange der Einfallswinkel  $<$  als der Gränzwinkel der totalen Reflexion (der Substanz des rechtwinkligen Prisma's) ist, constant, ändert sich aber später, und wird mit wachsendem Einfallswinkel kleiner.

Für Licht  $\perp$  zur Einfallsebene polarisirt wird die centrale helle Zone mit wachsendem Einfallswinkel allmählig schmaler, geht in eine centrale dunkle Zone über, und die Streifen werden matter. In der Nähe des Gränzwinkels der totalen Reflexion sind sie fast gar nicht mehr wahrzunehmen und erscheinen dann allmählig wieder mit einer hellen centralen Zone, deren Breite mit wachsendem Einfallswinkel zunimmt.

Die Streifen sind gefärbt, und herrscht für  $\neq$  der Einfallsebene polarisirtes Licht blau, für  $\perp$  zur Einfallsebene polarisirtes Licht roth vor. Für rothes Licht ist der Abstand der Streifen grösser, als für blaues, sobald der Einfallswinkel  $>$  als der Gränzwinkel der totalen Reflexion ist.

Fig. 6 Taf. III giebt ein Bild der Streifen bei Reflexion in Glas für verschiedene Einfallswinkel.

## 55.

Eine Spiegelglasplatte vom Brechungsexponenten 1,517 wurde durch Unterlegen einer Glasröhre von 6<sup>mm</sup>,2 Durchmesser mit einer prismatischen Silberschicht nach dem Martin'schen Verfahren (§. 47.) versehen. Dieselbe wurde an der Axe des Goniometers (§. 4.) befestigt, so daß die Interferenzstreifen senkrecht zur Goniometeraxe standen. Mit der durchsichtigen Silberschicht wurde ebenso verfahren, wie mit der dünnen Luftschicht zwischen ebener und convexer Hypotenusenfläche der rechtwinkligen Flintglasprismen §. 4. Horizontale Sonnenstrahlen fielen unter verschiedenen Einfallswinkeln auf das Silber auf, und wurden nach dem Durchgange durch dasselbe 20<sup>mm</sup> hinter demselben von einer verticalen matten Glasplatte aufgefangen. Die Glasplatte war

mit einer Millimetertheilung versehen, deren Theilstriche senkrecht zur Goniometer-Axe und parallel mit den Franzen des Silbers standen. Der auf die matte Glasplatte projecirte helle Streifen wurde durch ein Nicol'sches Prisma und rothes Glas betrachtet, und die Breite  $2b$  des hellen Streifens für verschiedene Einfallswinkel bestimmt.

Die folgende Tabelle enthält die Beobachtungen für den Fall, daß die Silberseite oder die Glasseite dem Heliostaten zugewandt war. Die angegebenen Zahlen sind das Mittel aus mehreren Beobachtungen. Unter  $\epsilon$  ist die Silberdicke in Tausendtel Millimeter angeführt (gerechnet in der Richtung der Normale der Glasfläche), welche von dem Lichte an der Gränze des hellen Streifens durchstrahlt worden war, oder also die Tiefe bis zu der das Licht in das Metall in der Richtung der Normale der Metalloberfläche eindringt. Ueber jeder Spalte ist angegeben, ob das Licht  $\neq$  oder  $\perp$  zur Einfallsebene polarisirt war.

XLI. Silber (No. 53.)

J	2b				ε			
	Silberseite		Glasseite		Silberseite		Glasseite	
	dem Heliostaten zugewandt				dem Heliostaten zugewandt			
	≠	⊥	≠	⊥	≠	⊥	≠	⊥
	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
0°	3,9	3,9	4	4	0,071	0,071	0,073	0,073
40	3,67	3,9	3,8	3,9	0,067	0,071	0,070	0,071
60	3,77	4	3,83	4	0,069	0,073	0,070	0,073
70	3,57	3,97	3,7	4	0,065	0,072	0,067	0,073
80	3,33	4	3,33	4	0,057	0,073	0,057	0,073
83	3,12	3,60	3,3	4	0,053	0,066	0,057	0,073
85	2,35	3,75	2,6	4	0,027	0,068	0,031	0,073
Mittel:					0,0706		0,0727	

Die Werthe von  $2b$  sind dieselben, mochte die Silberseite oder die Glasseite den Heliostaten zugewandt seyn.

Die Größen  $\epsilon$  wurden in der Weise bestimmt, daß nach Beendigung vorstehender Versuche das Silber durch aufgelegtes Jod in Jodsilber verwandelt wurde. Aus der Farbe zweier correspondirender Stellen, in dem Abstände  $2b$  von einander, zu beiden Seiten des unbelegten Theiles der Glasfläche

wurde mit Hülfe der in §. 50. gegebenen Tabelle die entsprechende Luftdicke abgeleitet, und daraus durch Rechnung (§. 51.) die an der betreffenden Stelle vorhanden gewesene Silberdicke gefunden. Dabei wurden sowohl die Farben des von Jodsilber reflectirten, als auch die des durchgelassenen Lichtes benutzt. Die Beobachtungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

XLII.

$2b$	$\epsilon_{\text{Luft}}$	$\epsilon_{\text{Silber}}$
mm	mm	mm
0,2	0,048	0,0052
0,3	0,079	0,0086
0,5	0,215	0,0233
1	0,166	0,0180
1,3	0,215	0,0233
1,9	0,252	0,0274
2,6	0,280	0,0304
2,9	0,413	0,0449
3,4	0,560	0,0608
4,9	0,767	0,0833

Durch eine graphische Interpolation wurden daraus die den verschiedenen Werthen  $2b$  der früheren Tabelle entsprechenden Werthe von  $\epsilon$  gefunden.

Für senkrecht auffallendes Tageslicht fand ich bei derselben Silberplatte (No. 53), die Breite der dunklen oder hellen centralen Zone mit  $2b_0$ , der darauf folgenden hellen oder dunklen mit  $2b_1$  u. s. w. bezeichnet, folgendes:

*Reflectirtes Licht.*

dunkel	hell	dunkel	hell
$2b_0 = 0^{\text{mm}},25$	$2b_1 = 0^{\text{mm}},7$	$2b_2 = 1^{\text{mm}},9$	$2b_3 = 3^{\text{mm}},2$

*Durchgegangenes Licht.*

hell	dunkel	hell	dunkel
$2b_0 = 0^{\text{mm}},3$	$2b_1 = 0^{\text{mm}},6$	$2b_2 = 1^{\text{mm}},9$	$2b_3 = 3^{\text{mm}},2$

*Silber-Dicke.*

beob.:	mm 0,007	mm 0,020	mm 0,0274	mm 0,056
ber.:	0	$0,019 = \frac{\lambda}{4}$	$0,037 = \frac{2\lambda}{4}$	$0,056 = \frac{3\lambda}{4}$



Unter den verschiedenen Breiten der Zonen ist die entsprechende Silberdicke angegeben, wie sie aus den Beobachtungen folgt, und wie sie sich unter der Annahme berechnet, daß die Wellenlänge des Lichtes in Silber  $0^{\text{mm}},0748$  ist, und daß sich das Metall zwischen Luft und Glas ebenso wie eine Luftschicht zwischen zwei Glasflächen verhält. (Vergl. §. 53.)

Das Auge konnte nun auch noch durch den  $0^{\text{mm}},0833$  dicken Rand der Silberschicht hindurch Gegenstände erkennen, wenn man das Silber dicht vor das Auge hielt. Dies ist leicht begreiflich, wenn man bedenkt, daß das Licht dem oben besagten zu Folge eine Silberdicke von  $0^{\text{mm}},056$  zwei Mal hin und zurück durchlaufen mußte, um die Interferenzstreifen zu erzeugen. Bei dem Durchsehen gehen die Lichtstrahlen dagegen nur ein Mal durch das Silber hindurch. Man kann daher sagen, daß *das Licht tiefer als  $0^{\text{mm}},112$  in das Silber eindringt.*<sup>1)</sup>

Daß bei größeren Silberdicken als drei Viertel-Wellenlängen keine Interferenzstreifen mehr wahrzunehmen sind, rührt wohl daher, daß die Amplitude oder die Intensität der aus dem Innern des Silbers zurückgeworfenen Strahlen zu gering ist, als daß sie die an der Oberfläche reflectirten Strahlen noch merklich verstärken oder schwächen könnte.

## 56.

Die Beobachtungen über die Tiefe bis zu der das Licht in die Metalle eindringt, lassen der Natur der Sache nach keine große Genauigkeit zu. Eigentlich scheint das Licht  $\neq$  und  $\perp$  zur Einfallsebene polarisirt gleich tief in das Metall einzudringen, ersteres jedoch mit weit geringerer Intensität. Bei manchen Silberschichten verschwindet näm-

1) Ein Hauptübelstand bei diesen und den Versuchen der nächstfolgenden §§. ist die Verschiedenheit der Medien zu beiden Seiten der Metallschicht, die sich leider nicht vermeiden läßt, die angegebenen Werthe von  $2b$  aber modificirt. Ich habe zwar versucht auf die durchsichtige Silberschicht an der Hypotenusenfläche eines Crownglasprismas mit Canadabalsam ein zweites Crownglasprisma zu bringen; dabei scheinen jedoch Aenderungen in der Molecular-Beschaffenheit des Silbers einzutreten, die mich veranlaßt haben, diese Methode wieder aufzugeben.

lich: der Unterschied in der Größe von  $2b$  für  $\neq$  und  $\perp$  zur Einfallsebene polarisirtes Licht, wenn das angewandte Sonnenlicht sehr intensiv ist und man also auch die schwachen Lichtstrahlen an den dickeren Stellen der prismatischen Silberschicht wahrnehmen kann.

So beobachtete ich an einer Silberplatte No. 58 auf Spiegelglas vom Brechungsexponenten 1,517 folgende Werthe für  $2b$  und  $\varepsilon$ , die für  $\neq$  und  $\perp$  zur Einfallsebene polarisirtes Licht nur wenig von einander verschieden sind. Die Intensität der hellen Stelle auf der matten Glasplatte war aber für  $\neq$  der Einfallsebene polarisirtes Licht weit geringer als für  $\perp$  zur Einfallsebene polarisirtes. Die Silberseite war dem Heliostaten zugewandt.

XLIII. Silber No. 58.

Rothes durchgegangenes Licht.

$J$	$2b$		$\varepsilon$	
	$\neq$	$\perp$	$\neq$	$\perp$
	mm	mm	mm	mm
0°	4,06	4,06	0,052	0,052
30	4	4	0,050	0,050
60	4,02	4,07	0,050	0,051
70	3,67	3,82	0,043	0,048
80	3,95	4	0,050	0,050
85	4	4	0,050	0,050
Mittel			0,0492	0,0502

57.

Eine Silberschicht No. 57. auf demselben Spiegelglas zeigte dieselben Eigenschaften wie die Silberschicht No. 58.

Die durch das Silber hindurchgegangenen Strahlen wurden auf der verticalen matten Glasplatte aufgefangen und mit einem Nicol'schen Prisma und einem rothen oder blauen Glase betrachtet, welches Licht von der Wellenlänge  $0^{\text{mm}},5888$  oder  $0^{\text{mm}},4443$  hindurchliefs (vergl. §. 7.). Für  $\neq$  der Einfallsebene polarisirtes Licht sind dann die Interferenzstreifen besonders deutlich. Die folgende Tabelle giebt den Abstand  $2b_1$  oder  $2b_2$  der dunklen Interferenzstreifen (der Dicke  $1 \cdot \frac{\lambda}{4}$  und  $3 \cdot \frac{\lambda}{4}$  entsprechend).

Die angeführten Zahlen sind das Mittel aus 4 Beobachtungen. Unter  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$  sind die entsprechenden Silberdicken in Tausendtel Millimetern gegeben, wie sie nach dem in §. 51. beschriebenen Verfahren gefunden wurden.

**XLIV a. Silber No. 57.**

Durchgegangenes Licht  $\neq$  der Einfallsebene polarisirt.

J	Roth		Blau		Roth		Blau	
	$2b_1$	$2b_2$	$2b_1$	$2b_2$	$\varepsilon_1$	$\varepsilon_2$	$\varepsilon_1$	$\varepsilon_2$
	mm	mm	mm	mm	mmm	mmm	mmm	mmm
0°	1,60	4	1,60	4	0,017	0,40	0,017	0,040
30	1,57		1,47		0,017		0,016	
60	1,27	4,6	1,53	4,63	0,014	0,044	0,016	0,043
70	1,44	4,58	1,4	4,63	0,015	0,044	0,015	0,043
80	1,42	4,10	1,42	4,07	0,014	0,041	0,015	0,041
85	1,33	4	1,3	4	0,013	0,040	0,013	0,040
Mittel:					0,015	0,0418	0,0155	0,0414

Man sieht wie für blaues und rothes Licht Streifen-Abstand  $2b$  und Metalldicke  $\varepsilon$  dieselben sind, wie sich beide mit dem Einfallswinkel so gut wie gar nicht ändern und im Mittel nahezu  $\varepsilon_1 = \frac{\varepsilon_2}{3}$  ist, wie es die Theorie verlangen würde, wenn sich das Silber wie eine Luftschicht zwischen Glasflächen verhielte.

Licht,  $\perp$  zur Einfallsebene polarisirt, zeigte die dunklen Streifen weit schlechter, besonders für rothes Licht. Der Vollständigkeit wegen mögen die Beobachtungen mit diesem, die ein paar Tage später bei intensiverem Sonnenschein angestellt wurden, hier auch eine Stelle finden.

**XLIV b. Silber No. 57.**

Durchgegangenes Licht  $\perp$  zur Einfallsebene polarisirt.

J	Roth		Blau		Roth		Blau	
	$2b_1$	$2b_2$	$2b_1$	$2b_2$	$\varepsilon_1$	$\varepsilon_2$	$\varepsilon_1$	$\varepsilon_2$
	mm	mm	mm	mm	mmm	mmm	mmm	mmm
0°	1,5	4,4	1,5	4,77	0,016	0,044	0,016	0,046
30	1,73	4,53	1,7	4,57	0,017	0,045	0,017	0,045
60	1,37	4,35	1,45	4,35	0,015	0,044	0,016	0,044
70	(1,4)	4,43	1,7	4,5	(0,016)	0,044	0,017	0,045
80	undeutlich	4,87	1,57	4,7		0,046	0,016	0,046
85	undeutlich	4	1,6	4		0,040	0,017	0,040
Mittel:					0,016	0,0438	0,0167	0,0443

Um einen näheren Einblick in die Aenderungen des Abstandes und der Farbe der Interferenzstreifen zu gewinnen, wenn das Licht unter verschiedenen Einfallswinkeln reflectirt wird, wurde zwischen die unbelegte Fläche der Spiegelglasplatte des Silbers No. 57. und die Hypotenusenfläche eines rechtwinkligen Crownglasprismas Canadabalsam gebracht. Das Ganze bildete dann gleichsam ein Crownglasprisma, dessen Hypotenusenfläche mit einer dünnen Silberschicht bedeckt war, deren Interferenzstreifen senkrecht zur brechenden Kante des Prismas standen. Das Crownglasprisma wurde an der horizontalen Axe eines Goniometers befestigt, und für verschiedene Einfallswinkel die Breite  $2b$  einer Zone bestimmter Farbe mit einem Mikroskope gemessen, in dessen Ocular ein Glas Mikrometer angebracht war.  $11^{\text{mm}}$  des Mikrometers entsprachen  $1^{\text{mm}}$ . Der Einfallswinkel wurde für Reflexion in Luft direkt am Goniometer abgelesen, nachdem man die Hypotenusenfläche senkrecht gegen die optische Axe des Mikroskops gestellt hatte. Diese Einstellung geschah in der Weise, daß das Auge, wenn es längs des Mikroskoprohres in die Hypotenusenfläche blickte, sein eigenes Spiegelbild wahrnahm.

Für Reflexion in Glas wurde die Kathetenfläche senkrecht gegen die optische Axe des Mikroskops gestellt, und aus dem am Goniometer abgelesenen Einfallswinkel gegen die Kathetenfläche des Crownglasprismas in der früher (§. 4.) angegebenen Weise der Einfallswinkel in Glas berechnet. Brechungsexponent der Spiegelplatte und des Crownglasprismas waren so wenig von einander verschieden, daß man sie ohne Gefahr für die Genauigkeit der vorliegenden Versuche als identisch ansehen konnte.

Die Strahlen gelangten von dem Ocular des Mikroskops durch ein Kalkspathrhomboëder, dessen Hauptschnitt parallel der Reflexionsebene stand, ins Auge, und konnte man durch Betrachten des ordinären oder extraordinären Bildes den Streifen-Abstand für  $\neq$  oder  $\perp$  zur Einfalls-

[illegible]

---

---

gelbl. Weifs  
> 17<sup>sc</sup>  
mm  
0,0388

gelbl. Weifs  
> 17  
0,0388

gelbl. Weifs  
> 18  
0,0406

gelbl. Weifs  
> 18  
0,0406

gelbl. Weifs  
> 17  
0,0388

gelbl. Weifs  
> 14  
0,0298

---

---

ebene polarisirtes Licht messen. Nach den Messungen wurde das Silber in Jodsilber verwandelt, die Zonenbreite der verschiedenen Farben bestimmt, und daraus die Dicke des Silbers für die verschiedenen Stellen mit einer graphischen Interpolation gefunden.

In der folgenden Zusammenstellung ist unter  $J$  der betreffende Einfallswinkel in Luft oder Glas angegeben, daneben die Farben in der Reihenfolge wie sie von der Mitte aus auf einander folgen. Unter der Farbe steht die Zonenbreite  $2b$  in Scalentheilen des Mikrometers, unter dieser die Dicke des Silbers für die Stelle, wo die Farbe erscheint, in Tausendtel Millimeter. Die nicht eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf die Mitte einer bestimmten Farbe, oder die Stelle, wo die betreffende Farbe am intensivsten erscheint. Die eingeklammerten Zahlen geben die Breite oder Dicke, bis zu der die betreffende Farbe reicht.

(Hier Tabelle XLV.)

Bei dem Weifs, welches die äusserste Zone bildet, ist zu bemerken, dass dasselbe natürlich mit der Farbe des Wolkenlichtes schwankt, und einen Farbenton zeigt, der gleichzeitig in Gelb, Braun und Blau herüberspielt. Die letztere Farbe pflegt in dem Licht  $\mp$  der Einfallsebene polarisirt, die erstere in dem Licht  $\perp$  zur Einfallsebene polarisirt stärker vertreten zu seyn.

### 59.

Uebrigens treten dieselben Erscheinungen bei verschiedenen Einfallswinkeln auf je nach der Natur des Glases, auf der die keilförmige Silberschicht abgelagert ist.

Die folgenden Messungen wurden an einem rechtwinkligen Flintglasprisma (No. 174.) erhalten, auf dessen Hypotenusenfläche mit einer Glasröhre von 6<sup>mm</sup>,2 Durchmesser und Martin'scher Versilberungsflüssigkeit eine keilförmige Silberschicht (No. 54.) abgelagert war, in derselben Weise wie Silber No. 57. auf einer Spiegelglasfläche. Jedoch ist dabei zu bemerken, dass die dünnste Stelle bei der Silber-

schicht No. 54. bedeutend dicker, als bei No. 57. war. Die Einrichtung der Tabelle ist dieselbe, wie im vorigen Paragraphen; nur ist statt der ganzen Zonenbreite  $2b$  einer Farbe die halbe Zonenbreite in Scalentheilen des Ocular-Mikrometers angegeben.

(Hier Tabelle XLVI.)

In Betreff des Weifs der äussersten Zone gilt dasselbe, was bei Silber No. 57. (§. 58.) gesagt wurde.

## 60.

Der Vergleichung wegen mögen hier noch Messungen für eine keilförmige Silberplatte No. 67. auf Spiegelglas eine Stelle finden, bei deren Herstellung eine Cylinderlinse von  $120^{\text{mm}}$  Radius benutzt worden war. Die Breite der einzelnen Zonen war deshalb bedeutend gröfser als bei den bisher erwähnten. Die halbe Zonenbreite  $b$  ist in der folgenden Tabelle in Millimetern angegeben, und wurde zu ihrer Bestimmung ein Mikroskop mit schwächerer Vergrößerung benutzt. Im Uebrigen ist die Einrichtung der Tabelle dieselbe, wie früher.



## XLVII. Kohlſäuriges Silber No. 67.

## Reflexion in Loft.

$J$	$\neq$	$\neq$	$\neq$	$\neq$
0°	Grau, mm $b = (2)$ mm $\varepsilon = (0,0086)$	Weiss, mm 3,4 mm 0,0117	Grau, mm 6,4 mm 0,0194	Weiss, mm 9,3 mm 0,0350
40°	Grau, mm $b = (2,5)$ mm $\varepsilon = (0,0097)$	Hellgrau, mm 3,8 mm 0,0126	bläul. Grau, mm 6 mm 0,0194	Weiss, mm 9 mm 0,0350
60°	Grau, mm $b = (2)$ mm $\varepsilon = (0,0086)$	Weiss, mm 3,8 mm 0,0126	Grau, mm 6 mm 0,0194	Weiss, mm 9 mm 0,0350
70°	Grau, mm $b = (2)$ mm $\varepsilon = (0,0086)$	Weiss, mm 3,2 mm 0,0112	Grau, mm 6 mm 0,0194	Weiss, mm 8,2 mm 0,0307

Bedenkt man, welche Schwierigkeiten diese Bestimmungen haben, wie schwer es ist einen Silberniederschlag von gleichartiger Molecular-Beschaffenheit zu erhalten und so kleine Größen wie Milliontel eines Millimeters zu bestimmen, so glaube ich, kann man die Uebereinstimmung der verschiedenen Messungen untereinander eine befriedigende nennen.

Andere Messungen ergaben ähnliche Resultate.

### 61.

Ich habe die ebenerwähnten Untersuchungen auch auf andere Metalle auszudehnen versucht, bin dabei aber leider nicht zu befriedigenden Resultaten gelangt, wegen der Schwierigkeit andere Metalle von gleichmäßiger Molecular-Beschaffenheit und allmählich zunehmender Dicke herzustellen. Im Allgemeinen finden sich dieselben Erscheinungen wie beim Silber; es bleibt nur die Ungewissheit ob man die allmähliche Aenderung der Erscheinung einer Verschiedenheit der Molecular-Beschaffenheit oder der Metall-dicke zuzuschreiben hat; auch läßt sich die letztere bei anderen Metallen nicht so genau und bequem bestimmen, wie bei Silber.

Ich stellte zunächst dünne Goldschichten in derselben Weise wie Warren de la Rue und Faraday<sup>1)</sup> dar, indem ich auf eine Chlor-Goldlösung Tröpfchen einer Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff brachte. Es bildet sich dann auf der Goldlösung nach kurzer Zeit eine dünne Haut, die aus Gold zu bestehen scheint. Man kann diese Goldschicht mit einer schwach geneigten Glasplatte abheben, auf destillirtes Wasser bringen, von neuem mit einer Glasplatte abheben und durch Wiederholen dieser Operation allmählich reinigen. Nach dem Verdampfen des Wassers haftet die Goldschicht fest an der Glasplatte und läßt sich in diesem Zustande bequem untersuchen. Die Goldschicht zeigt concentrische Ringe, die abwechselnd das Licht besser und schlechter reflectiren. Solcher Ringe lassen sich manchmal 20 und mehr wahrnehmen; sie haben

1) *Exper. res. IV, p. 406.*

aber nicht das Ansehen, als ob die Dicke des Metalls allmählich von Ring zu Ring zunähme, sondern als ob sich das Metall abwechselnd in dünnern und dickeren Schichten oder auch wohl in einer durchsichtigeren und einer undurchsichtigeren Modification auf der Flüssigkeits-Oberfläche abgeschieden hätte. (Vergl. §. 52). Im durchgehenden Lichte erscheinen oft dieselben Ringe dunkel, die auch im reflectirten Lichte dunkel erscheinen. Die geringe Breite eines Ringes, welche selten  $0^{\text{mm}},5$  überschreitet, erschwerte die Untersuchung des von den verschiedenen Ringen durchgelassenen oder reflectirten Lichtes so sehr, daß ich lieber mit einer anderen Methode dünne Goldschichten herzustellen suchte, die breitere Ringe zeigten.

Bemerken will ich noch, daß ich an Goldschichten von gleichmäßiger Dicke, die in ähnlicher Weise mit Phosphor auf Chlorgoldlösung erhalten waren, nur in seltenen Fällen und dann auch nur in geringem Grade elliptische Polarisation bei durchgehendem Licht mit Hülfe des sehr empfindlichen Babinet'schen Compensators wahrnehmen konnte.

Kleinere auf der Flüssigkeit abgeschiedene Goldhäutchen zeigten mit einem rothen Glase betrachtet im reflectirten Lichte einen größeren Durchmesser als mit einem blauen Glase betrachtet.

## 62.

Goldschichten mit breiteren Ringen erhielt ich durch Reduction von Chlorgoldlösung mit Phosphorwasserstoff, einem Verfahren, das mir Hr. Dr. Hugo Müller mitgetheilt hat, dessen Güte ich auch das Phosphorcalcium zur Darstellung des Phosphorwasserstoffs verdanke.

Ein Dreifuß von Eisendraht, auf dem sich ein Uhrglas mit sehr verdünnter Chlorgoldlösung befand, wurde in einen mit Wasser gefüllten flachen Teller gesetzt, in das Wasser etwas Phosphorcalcium gestreut und ein Becherglas darüber gestülpt. Die Flüssigkeit in dem Uhrglase bedeckte sich sofort mit einer dünnen Goldhaut von 40 bis  $50^{\text{mm}}$  Durchmesser, die mehr oder weniger regelmä-

saige farbige Ringe zeigte. So habe ich z. B. vom Rande der dünnsten Stelle aus im reflectirten Lichte Gelb, Braunroth, Violet, Blau und Blaugrün wahrgenommen. Die Farbentöne haben einen anderen Charakter als die Farben der Newton'schen Farbenringe. Brachte man die Goldschicht nach der Behandlung mit destillirtem Wasser in der obenbeschriebenen Weise auf eine Glasplatte, so änderten sich die Farben, wurden matter und namentlich ging die blaugrüne Farbe der Mitte in dunkelgrau über<sup>1)</sup>. Mit einem blauen Glase betrachtet zeigte die Goldschicht ausser dem dunklen centralen Fleck zwei dunkle Ringe im reflectirten Licht. Daraus würde folgen (Vergl. §. 53), daß das Licht bis zu einer Tiefe von vier Viertelwellenlängen in das Gold eingedrungen und zurückgeworfen wird, wenn man annehmen könnte, daß der Vorgang im Metall ebenso wäre wie in einer anderen durchsichtigen Substanz, z. B. in einer dünnen Luftschicht zwischen einer Linse und einem Planglase.

Mit der in §. 50 angegebenen Methode untersucht ergab sich die Dicke des Goldes in der Mitte  $= 0^{mm},0006$ . Dieß ist wenig größer als eine Wellenlänge in Luft, und der Brechungsexponent des Goldes würde demzufolge wenig kleiner als 1 seyn.

Um die Ringe der Goldschicht von einer mehr regelmäßigen Gestalt zu erhalten, wurde auch in der Weise verfahren, daß das Uhrglas mit verdünnter Goldlösung auf

- 1) Die Flüssigkeit von welcher die Goldschicht abgenommen war, hatte eine violetterthe Farbe. Wurde sie in einem keilförmigen Glästrog vor den Spalt eines Spectralapparates gebracht, so erschien ein dunkler Streifen im Spectrum in der Nähe der Fraunhofer'schen Linie E, wenn die durchstrahlte Schicht der goldhaltigen Flüssigkeit etwa  $10^{mm}$  dick war. Die Flüssigkeit ändert aber sehr bald ihre Farbe und entfällt sich ganz, indem sich das fein zertheilte Gold in Klümpchen am Boden des Gefäßes zusammenballt. Ich habe daher auch nur selten eine Flüssigkeit erhalten, welche eine solche auswählende Absorption für eine bestimmte Farbe zeigte. Meist werden alle Farben des Spectrums gleichzeitig lichtschwächer oder das Spectrum erscheint schwächer als ohne die Absorption durch die goldhaltige Flüssigkeit.

eine matte Glasplatte unter eine tubulirte Glasglocke mit abgeschliffenem Rande gesetzt wurde. Durch den Kork in dem Tubulus der Glasglocke ging eine senkrechte Glasröhre hindurch, deren untere Oeffnung etwa  $10^{\text{mm}}$  von der Goldlösung entfernt war, während in die obere Oeffnung durch einen Kautschuckschlauch Phosphorwasserstoff eintrat, der sich aus einem mit Wasser gefüllten Probirtröhrchen entwickelte, sobald man etwas Phosphorcalcium in dieses Wasser brachte. Mit der auf diese Weise gebildeten Goldschicht wurde wie früher verfahren.

Die concentrischen Ringe zeigten oft einen größeren Durchmesser mit blauem, wie mit rothem Licht, sowohl für durchgehende als auch für reflectirte Strahlen. Es schien in diesem Fall die dickste Stelle des Goldes in der Mitte der Ringe zu liegen, und die Wellenlänge für rothes Licht größer als für blaues zu seyn. Manchmal zeigte sich ein umgekehrtes Verhalten der Ringe gegen blaues und rothes Licht, je nachdem man das von der Goldschicht in Luft oder in Glas zurückgeworfene Licht untersuchte. Oefter war auch kein Unterschied in der Anordnung der hellen und dunklen Ringe mit rothem oder blauem Glas wahrzunehmen.

Abgesehen davon, daß sich bei diesem Verfahren das Gold wahrscheinlich in verschiedenen Modificationen abscheidet, ist man auch niemals vollkommen sicher, ob man es mit reinem Gold zu thun hat. Faraday hat sich hiervon durch chemische Reactionen zu überzeugen gesucht. Ich glaube jedoch, daß die Empfindlichkeit derselben von der Empfindlichkeit der von mir angewandten physikalischen Methoden weit übertroffen wird, und daß es schwer seyn wird darüber mit Sicherheit zu entscheiden.

### 63.

Eine andere Methode dünne durchsichtige Goldschichten von verschiedener Dicke herzustellen, besteht darin, daß man ein Uhrglas auf eine Spiegelglasplatte legt, in den capillaren Raum zwischen beiden etwas von einer Goldlösung bringt, wie sie zum Vergolden des Porcellans benutzt

wird, und das Ganze in einer Gasflamme erst schwach und dann stärker erhitzt. Die Goldlösung trocknet an den Gläsern an, und es bleibt schliesslich, indem die organischen Substanzen zersetzt werden und entweichen, eine reine Goldschicht auf den Gläsern zurück, die in der Mitte am dünnsten ist, und nach aussen dicker wird.

Eine so dargestellte linsenförmige Goldschicht erschien im reflectirten Lichte gelb, im durchgehenden Violet-Blau. Sie zeigte bei senkrecht auffallenden Strahlen von der Mitte aus im ersten Falle (für *Reflexion in Luft oder Glas*).

dunkel, hell, dunkel, hell,

im zweiten Falle (für *durchgehende Strahlen*)

hell, dunkel, hell, dunkel,

d. h. hellen Stellen im reflectirten Lichte entsprachen dunkle im durchgehenden und umgekehrt.

Der Rand der Goldschicht war noch sehr gut durchsichtig. Man müfste also annehmen, wenn sich das Gold wie andere durchsichtige Substanzen verhielte (Vergl. §. 53), dafs das Licht mehr als drei Viertelwellenlängen in das Gold eindringt, und aus dem Innern noch mit merklicher Intensität reflectirt wird.

Die Durchmesser der Ringe änderten sich sowohl für Licht  $\neq$  als auch  $\perp$  zur Einfallsebene polarisirt an den dünnsten Stellen sehr wenig, an den dicksten gar nicht mit dem Einfallswinkel.

Indessen werden mit dieser Methode der Natur der Sache nach nicht Schichten erhalten, deren Dicke sich sehr regelmäfsig ändert, da ein Theil des Goldes an dem Uhrglase haften bleibt.

In manchen Fällen war es vortheilhafter die Goldlösung zwischen zwei Plangläser von 40<sup>mm</sup> Länge und 10<sup>mm</sup> Breite zu bringen, die auf einem Ende sich berührten, auf dem anderen durch ein Glasstäbchen von 1<sup>mm</sup> Dicke auseinander gehalten wurden. Dabei war es schwer zu vermeiden, dafs die verschiedenen Stellen des Goldes verschieden erhitzt wurden und verschiedene Molecular-Beschaffenheit hatten. Helle und dunkle Stellen liefsen sich auch

an diesen keilförmigen Goldschichten wahrnehmen; außer gelb jedoch keine Farben bei Reflexion in Luft oder für kleine Einfallswinkel bei Reflexion in Glas. Wohl aber treten Farben auf, wie bei Silber, sobald der Einfallswinkel  $>$  als der Gränzwinkel der totalen Reflexion ist.

Eine Spiegelglasplatte mit einer keilförmigen Goldschicht, deren dickste Stelle 0<sup>mm</sup>,280 dick war (nach dem §. 50 angegebenen Verfahren bestimmt) und deren dünnste Stelle ich auf einige Milliontel Millimeter schätzte, wurde auf der unbelegten Seite mit Canadabalsam an der Hypotenusefläche eines rechtwinkligen Crownglasprismas befestigt. Weißes Wolkenlicht fiel auf das an der horizontalen Axe eines Goniometers drehbare Prisma. Die folgende Tabelle enthält neben dem Einfallswinkel die Farbe, die man mit bloßem Auge ( $\neq + \perp$ ) oder durch ein Nicol'sches Prisma wahrnahm, welches Licht  $\neq$  oder  $\perp$  zur Einfallsebene polarisirt ins Auge gelangen ließ. Die Farben der dünnsten Stelle sind zuerst, die der dicksten zuletzt angegeben.

**XLVIII. Gold No. 40.**

Reflexion in Glas.

$$\mu = 1,515 \quad \text{arc} \left( \sin = \frac{1}{\mu} \right) = 41^\circ 19'.$$

<i>J</i>	$\neq + \perp$	$\neq$	$\perp$
35°	Violet-Braun Braungelb Goldgelb	Roth Orange Braungelb	Graugrün Grüngelb Goldgelb
37°	Violet Braun Braungelb Goldgelb	Roth Orange Braungelb	Graugrün Goldgelb
41° 30'	Violet-Braun  Hellbraun	Blau Violet Orange Bräunlich Gelb	Bräunlich Weiß  Hellbraun
47°	Hellblau Violet-Braun Gelb, Stich ins Grüne	Blau Violet-Blau Braungelb	Violet-Weiß Röthlich Braun

$J$	$\neq + \perp$	$\neq$	$\perp$
53°	Hellblau Violet-Grau Braungelb Gelb	Blau Blaugrün Schmutzig Graugrün Grüngelb	Bläulich Weiß Violet-Blau Braunroth
57° 30'	Hellblau Blaugrau Braungelb	Blau, Stich ins Grüne Gelbgrau Gelb	Bläulich Weiß Violet-Blau Purpur
70°	Bläulich Weiß Grüngelb	Blaugrün Grünlich Gelb	Violet-Weiß Violet-Blau

Eine dickere Goldschicht von gleichförmiger Dicke nach dem von Liebig'schen Verfahren dargestellt (vergl. Monatsber. der Berl. Akad. 1863, 16. März, S. 120 und Pogg. Ann. Bd. 119, 1863, S. 374), wurde in ähnlicher Weise untersucht. Sie erschien für  $\neq$  der Einfallsebene polarisirtes Licht gelb; für  $\perp$  zur Einfallsebene polarisirtes Licht dagegen, wenn der Einfallswinkel  $>$  als der Gränzwinkel der totalen Reflexion war und allmählich zunahm.

Gelb, Orange, Blau, Blaugrün.

Man sieht, wie die Erscheinungen zwar nicht genau dieselben, aber doch analog denen an durchsichtigen Silberplatten sind.

#### 64.

Wurde zwischen einer Spiegelglasplatte und einem Uhrglase die Lösung eines organischen Platinsalzes erhitzt, welche ich der Güte des Hrn. Prof. Böttger in Frankfurt a. M. verdankte, so erhielt ich eine Platinschicht auf dem Spiegelglas, die in der Mitte am dünnsten war, nach dem Rande zu dicker wurde, und helle und dunkle Ringe im reflectirten Lichte zeigte.

Für senkrecht auffallende Strahlen folgten sich bei Reflexion in Luft oder Glas:

hell, dunkel, hell, dunkel, hell.

Für durchgehende Strahlen:

hell, dunkel, hell, dunkel.

Mit Ausnahme der centralen dünnsten Stelle, entsprachen dunklen Stellen im reflectirten Lichte helle im durch-



gehenden und umgekehrt. Der Durchmesser der Ringe änderte sich für  $\neq$  und  $\perp$  zur Einfallsebene polarisirtes Licht nicht merklich mit dem Einfallswinkel.

An der Hypotenusenfläche eines rechtwinkligen Crown-glasprismas zeigte eine solche linsenförmige Platinschicht zwar keine so brillante Farben wie Silber oder Gold, aber die Ringe waren für  $\neq$  und  $\perp$  zur Einfallsebene polarisirtes Licht von verschiedenem Durchmesser, und erschienen im ersten Falle bläulich, im letzteren gelblich gefärbt.

Die Erscheinungen sind also im Allgemeinen analog den bei Silber und Gold beobachteten.

VII. Ueber die Abhängigkeit der elliptischen Polarisation bei dem von Metallen reflectirten und durchgelassenen Lichte von der Dicke des Metalles.

65.

Aus den Versuchen des vorigen Abschnitts geht hervor, daß das Licht  $\neq$  und  $\perp$  zur Einfallsebene polarisirt mit verschiedener Intensität resp. bis zu verschiedener Tiefe in Metalle eindringt, und daß demnach linear polarisirtes Licht nach der Reflexion oder dem Durchgange durch eine Metallschicht im Allgemeinen elliptisch polarisirt seyn wird.

Dies ist in der That der Fall, und ich habe die Erscheinungen für reflectirtes Licht im IV. Abschnitt dieser „Optischen Experimental-Untersuchungen“, die für durchgegangenes Licht in einem früheren Aufsatz<sup>1)</sup> mit messenden Versuchen näher beschrieben.

Es läßt sich aber aus den Versuchen des vorigen Abschnitts voraussehen, daß mit der Dicke der Metallschicht die Eigenschaften des elliptisch polarisirten Lichtes sich ändern werden, und der Versuch hat diese Schlussfolgerung vollständig bestätigt.

Die Hauptschwierigkeit besteht darin, das Metall (als welches wieder hauptsächlich Silber angewandt wurde) in derselben Modification und geringer gleichmäßiger Dicke auf einer Glasplatte sich absetzen zu lassen. Eine andere

1) Monatsber. d. Berl. Akad. 16. März 1863.

Schwierigkeit ist dann, diese geringe Metalldicke mit genügender Genauigkeit zu bestimmen.

Ich habe dabei verschiedene Wege eingeschlagen, von denen der folgende für *dünne* Silberschichten der geeignetste ist.

Auf eine horizontale grössere Spiegelglasplatte wurden mehrere längliche Streifen Spiegelglas gelegt, so daß ein viereckiger Trog von etwa 100<sup>mm</sup> Länge, 30<sup>mm</sup> Breite und 3<sup>mm</sup> Tiefe entstand. Auf den oberen Rand dieses Troges wurden kleine Glasplatten von 10<sup>mm</sup> Breite und 35<sup>mm</sup> Länge gesetzt, deren untere Fläche in der früher (§. 45) angegebenen Weise gereinigt und geputzt war. Alle Platten waren aus derselben grösseren Platte von neuem Spiegelglas geschnitten, und mit demselben Putzlappen gleichzeitig geputzt. Jede Glasplatte trug auf der oberen Fläche eine mit dem Diamanten geschriebene Nummer und einen mit Kitt befestigten Drahtaken, um sie leicht und schnell fortnehmen zu können.

In den Trog wurde Martin'sche Versilberungsflüssigkeit gegossen, die dann so gut wie gleichzeitig alle Platten benetzte. Die einzelnen Platten wurden 15", 30", 45" etc. bis 150" mit der Versilberungsflüssigkeit in Berührung gelassen, nach Ablauf dieser mit einer Secundenuhr gemessenen Zeit abgehoben, in einem grösseren Gefäß mit destillirtem Wasser abgespült und getrocknet. Die Dicke der dicksten Silberschicht wurde mit aufgelegtem Jod nach der Methode des §. 51 bestimmt, und daraus berechnet, wie viel Silber sich in 1" auf der Glasplatte abgesetzt hatte. Für die übrigen Platten nahm ich die Silberdicke proportional der Zeit an, die sie mit der Versilberungsflüssigkeit in Berührung gewesen waren.

Die unbelegte Seite der Spiegelglasplatten wurde mit schwarzer Oelfarbe geschwärzt, um die Reflexion an derselben zu zerstören, und dann für die belegte Seite in der §. 39 beschriebenen Weise mit dem Babinet'schen Compensator Haupteinfallswinkel  $H$  und Haupt-Azimuth  $B$  bei Reflexion in Luft bestimmt.

Die folgende Tabelle enthält in der ersten Columnne die No. des Silbers, in der zweiten unter  $Z$  die Zeit, welche zur Herstellung gebraucht worden, in der dritten unter  $\epsilon$  die Dicke des Silbers, unter  $H$  und  $B$  die zugehörigen Werthe vom Haupteinfallswinkel und Haupt-Azimuth. Die erste Horizontalreihe enthält die Werthe für die unbelegte Glasplatte.

**XLIX. Silber verschiedener Dicke auf Spiegelglas.**  
Reflexion in Luft.

No.	$Z$	$\epsilon$	$H$	$B$
	0	0	56° 37'	0° 48'
		mm		
87	15"	0,0039		
88	30	0,0079	57 29	0 51
89	45	0,0119	59 50	1 14
90	60	0,0158	62 8	3 21
91	75	0,0198	65 14	5 24
92	150	0,0395	72 28	34 1

An der Platte No. 87 hatte sich das Silber zu ungleichmäßig abgeschiedenen, um eine Bestimmung des Haupteinfallswinkels und Haupt-Azimuths machen zu können. Die belegte Fläche erschien mit einem Nicol'schen Prisma betrachtet, das Strahlen  $\perp$  zur Einfallsebene polarisirt ins Auge gelangen liefs, schön blau, wenn von derselben Licht unter einem Winkel von etwa 59° reflectirt wurde.

Bestimmungen aus einer anderen Beobachtungsreihe ergaben.

**L. Silber verschiedener Dicke auf Spiegelglas.**  
Reflexion in Luft.

No.	$Z$	$\epsilon$	$H$	$B$
	0'	0	56° 37'	0° 48'
		mm		
81	1	0,0120	61 17	2 29
82	2	0,0240	68 30	14 40
83	3	0,0361	72 10	34 57

Die beiden Versuchsreihen, die mit verschiedener Versilberungsflüssigkeit erhalten sind, stimmen recht gut überein. Man sieht, wie *Haupteinfallswinkel und Haupt-Azimuth*

mit wachsender Metaldicke zunehmen; ersterer weit schneller als letzteres.

Die Reflexion war bei allen diesen Schichten positiv, wie die Reflexion auf sehr ( $\infty$ ) dickem Glase oder Metall in Luft. Bemerken will ich jedoch, daß ich einmal eine dünne Silberschicht erhalten habe auf Spiegelglas, welche negative Reflexion in Luft zeigte. Die betreffende Silberschicht war, als ich diese Eigenschaft an ihr entdeckte, schon behufs der Dickenbestimmung zerstört worden, und habe ich später nicht wieder eine ähnliche erhalten.

Um zu sehen, ob für Reflexion in Luft Phasenunterschied und Azimuth für verschiedene Einfallswinkel selbst bei so außerordentlich dünnen Silberschichten noch in der oben (§. 39) angeführten Relation stehen, habe ich an Silber No. 82 eine Versuchsreihe ähnlich wie in §. 44 angestellt, und in der folgenden Tabelle beobachtete und berechnete Werthe des Phasenunterschiedes  $\delta$  und des Azimuths  $\text{arc}(\text{tg} = k)$  zusammengestellt. Die Bezeichnung ist dieselbe, wie früher.

LI. Silber No. 82 auf Spiegelglas.  
(Reflexion in Luft.)

$\alpha = 0^\circ$		$\alpha = 45^\circ$		$\epsilon_{\text{Silber}} = 0,000024$				
J	r	$\beta$	$\delta$			$\text{arc}(\text{tg} = k)$		
			beob.	ber.	Diff.	beob.	ber.	Diff.
15°	— 0,500	44° 25'	$\frac{\lambda}{4}$ 0,062	$\frac{\lambda}{4}$ 0,018	$\frac{\lambda}{4}$ 0,044	44° 25'	43° 32'	0° 53'
30	— 0,592	38 25	0,074	0,077	— 0,003	38 25	38 56	— 0 31
45	— 1,720	29 30	0,215	0,198	0,017	29 30	30 42	— 1 12
60	— 4,420	18 14	0,552	0,513	0,039	18 14	18 57	— 0 43
68 30'	— 8	14 40	1	1		14 40	14 40	
80	— 13,910	27 32	1,739	1,720	0,019	27 32	26 25	1 7
85	— 15,060	36 31	1,882	1,867	0,015	36 31	34 51	1 40

66.

Bei Reflexion in Glas stellen die in §. 39 Gl. 1 u. 2 gegebenen Formeln Phasenunterschied und Amplituden-Verhältniß durchaus nicht mehr dar, sondern beide ändern sich je nach der Dicke des Silbers in sehr complicirter Weise.

Ich befestigte die Spiegelglasplatte mit dem Silber No. 90 an der Hypotenusenfläche des Crownglasprismas No. 173 mit Canadabalsam, und bestimmte in der §. 39 beschriebenen Weise mit dem Babinet'schen Compensator Phasenunterschied und zugehöriges Azimuth für das Licht, das an der mit Silber bedeckten Hypotenusenfläche in das Glas zurückgeworfen wurde. Bei der Berechnung des Werthes von  $k$  wurde der Einfluß der Brechung des Lichtes durch die Kathetenflächen des Prismas mit Hülfe der Gl. 1 §. 16 eliminirt.

LII. Silber No. 90 auf Spiegelglas.  
(Reflexion in Glas.)

$$a = -8^\circ \quad \alpha = 45^\circ \quad \varepsilon_{\text{Silber}} = 0^{\text{mm}},0158,$$

$J$	$r$	$\beta$	$\delta$	$\text{arc}(\text{tg} = k)$	$k$
			$\lambda$		
25° 34'	— 1,476	20° 55'	0,159	20° 16'	0,369
28 48	— 5,174	10 38	0,647	10 24	0,183
31 19	— 7,350	5 28	0,919	5 22	0,096
31 57	— 8,330	6 30	1,041	6 24	0,112
33 14	— 12,426	9 52	1,553	9 45	0,172
35 10	— 14,700	15 56	1,837	15 49	0,283
38 25	— 14,920	31 44	1,865	31 38	0,616
41 8	— 14,920	53 27	1,865	53 25	1,347
41 42	+ 2,5	— 53 19	1,689	53 18	1,342
45	3,546	— 51 36	1,557	51 36	1,261
49 37	4,080	— 50 57	1,490	50 54	1,230
51 35	4,080	— 50 44	1,490	50 38	1,219
58 3	3,600	— 50 32	1,550	50 7	1,197
64 26	8,04	— 48 12	1,620	47 12	1,080

Eine dickere Silberschicht No. 92 auf demselben Spiegelglas untersuchte ich ebenfalls; das Spiegelglas war mit Canadabalsam an der Hypotenusenfläche des rechtwinkligen Flintglasprismas No. 354 befestigt. Die Beobachtungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Bei der Berechnung von  $\text{arc}(\text{tg} = k)$  ist auf die Aenderung von  $\beta$  durch die Brechung aus Flintglas in Spiegelglas und zurück nicht Rücksicht genommen.

## LIII. Silber No. 92 auf Spiegelglas.

(Reflexion in Glas.)

$a = -8'$

$\alpha = 45^\circ$

$\varepsilon_{\text{Silber}} = 0^{\text{mm}},0395.$

$J$	$r$	$\beta$	$\delta$	arc (tg = $k$ )	$k$
			$\lambda$		
32° 3'	— 1,61	43° 57'	0,201	43° 7'	0,936
41 19	— 1,86	50 43	0,232	50 36	1,217
42 40	— 0,96	52 1	0,120	51 55	1,276
43 21	— 0,50	53 45	0,062	53 40	1,360
44 3	+ 0,48	50 9	— 0,060	50 5	1,195
45 27	1	44 22	— 0,125	44 19	0,976
46 50	1,10	37 8	— 0,137	37 6	0,756
47 33	0,92	35 53	— 0,115	35 52	0,723
48 58	0,20	28 35	— 0,025	28 35	0,545
56 12	— 3,204	25 33	0,400	25 27	0,476
63 45	— 6,20	22 19	0,775	21 57	0,403
67 39	— 8	24 7	1	23 29	0,434
71 56	— 10,16	24 12	1,270	23 17	0,430
82 48	— 13,646	49 50	1,706	47 26	1,089

Aehnliche Resultate erhielt ich bei Reflexion in Flintglas, wenn die Hypotenusenfläche eines rechtwinkligen Flintglas-Prismas mit einer dünnen durchsichtigen Silberschicht bedeckt war. Auch hier kamen mit wachsendem Einfallswinkel zwischen positiven Werthen von  $\delta$  plötzlich wegen des Einflusses der totalen Reflexion negative Phasendifferenzen vor und es war  $\text{arc}(\text{tg} = k) > 45^\circ$ , d. h. die Amplitude  $\perp$  zur Einfallsebene polarisirt  $>$  als die Amplitude  $\mp$  der Einfallsebene polarisirt. Auch bei Reflexion in Flintglas hingen die Einfallswinkel, bei denen die erwähnten Anomalien auftraten, sowie die Gröfse der letzteren von der Metalldicke ab.

67.

Eine andere Methode, um zu untersuchen, wie Phasenunterschied und Azimuth von der Metalldicke abhängen, war folgende.

Auf eine horizontale Spiegelglasplatte von 80<sup>mm</sup> Länge und Breite wurde eine andere gleichgrofse Platte gelegt. An der einen Seite waren beide durch einen 3<sup>mm</sup>,9 dicken Glasstab getrennt, an der anderen berührten sie sich. Der prismatische Raum zwischen beiden Platten wurde mit Martin'scher Versilberungsflüssigkeit (§. 47) gefüllt und

so die einander zugewandten Flächen der Glasplatten nach dem oben beschriebenen Verfahren mit einer keilförmigen Silberschicht belegt, die mit blauvioletter Farbe durchsichtig war.

Für verschieden dicke Stellen desselben Silbers wurden dann für rothes Licht mit dem Babinet'schen Compensator Haupteinfallswinkel  $H$  und Haupt-Azimuth  $B$  bestimmt in der §. 39 beschriebenen Weise. Der Compensator wurde auf  $-8'$  gestellt, so daß die beiden zwischen den Parallelfäden desselben hindurchgehenden Strahlen  $\mp$  und  $\perp$  zur Reflexionsebene polarisirt einen Gangunterschied von  $-\frac{\lambda}{4}$  erhielten. Das polarisirende Nicol'sche Prisma stand im Azimuth  $45^\circ$ . Einfallswinkel und Azimuth des analysirenden Nicol'schen Prismas wurden so lange verändert bis der dunkle Streifen zwischen den Fäden des Compensators erschien. Gleichzeitig wurden bei demselben Einfallswinkel  $H$  für durchgegangenes Licht Phasendifferenz  $\delta$  und zugehöriges Azimuth  $\beta$  bestimmt. Die unten angeführten Werthe sind das Mittel aus mehreren Bestimmungen bei positiven und negativen Azimuthen.

Nach diesen Bestimmungen wurde durch aufgelegtes Jod das Silber in Jodsilber verwandelt und in der §. 51. beschriebenen Weise die Dicke des Silber an den verschiedenen Stellen bestimmt. Dabei fand sich, wie hier beiläufig bemerkt werden mag, daß aus Schichten der Versilberungsflüssigkeit bis  $1^{\text{mm}}$  Dicke sich dieselbe Silbermenge auf der oberen und unteren Glasplatte abgeschieden hatte.

Die folgenden Tabellen geben für das Silber der oberen Platte (No. 51) und das der unteren Platte (No. 52), die Metalldicke  $s$ , und unter  $H$  und  $B$  Haupteinfallswinkel und Hauptazimuth für reflectirtes rothes Licht. Unter  $\delta$  und  $k$  stehen Phasenunterschied und Amplitudenverhältniß für das an derselben Stelle hindurchgegangene Licht, berechnet aus den danebenstehenden Werthen der beobachteten Compensator-Stellung  $r$  und dem Azimuth  $\beta$  des analysirenden Nicol'schen Prismas.

## LIV. Silber No. 51.

$z$	Reflectirt		Durchgegangen $\alpha = -8^\circ$ $\alpha = 45^\circ$			
	$H$	$B$	$r$	$\beta$	$\delta$	$k$
mm					$\lambda$	
0,014	72° 4'	21° 1'	- 1,74	64° 35'	0,218	2,104
0,024	72 7	33 58	- 3,10	67 14	0,388	2,271
0,040	72 6	38 32	- 3,96	70 20	0,495	2,798
0,047	72 13	42 38	- 4,482	70 51	0,560	2,880
0,055	72 27	43 57	- 4,960	71 34	0,620	3,000
0,067	72 21	42 43	- 4,200	70 9	0,525	2,770
0,075	71 58	43 18	- 4,380	69 15	0,848	2,639

## Silber No. 52.

$z$	Reflectirt		Durchgegangen $\alpha = -8^\circ$ $\alpha = 45^\circ$			
	$H$	$B$	$r$	$\beta$	$\delta$	$k$
mm					$\lambda$	
0,015	70°	24° 25'	- 1,50	66° 8'	0,188	2,260
0,043	71 22'	40 46	- 3,56	69 57	0,445	2,740
0,060	71 13	45 7	- 4,78	69 6	0,598	2,619
0,075	71 47	45 30	- 4	72 27	0,500	3,162

Andere Beobachtungen ergaben ähnliche Resultate.

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich wieder, daß *Haupteinfallswinkel und Haupt-Azimuth mit wachsender Silberdicke zunehmen. Der Haupteinfallswinkel nähert sich einem constanten Werthe*, da er, sobald die Metalldicke  $> 0^{\text{mm}},02$  ist, nur noch sehr wenig zunimmt. Ebenso scheint sich das Haupt-Azimuth einem constanten Werthe zu nähern, jedoch erst bei grösserer Dicke des Silbers.

Das auf der unteren Platte abgeschiedene Silber No. 52 zeigt kleinere Werthe des Haupteinfallswinkel und grössere des Azimuths, weil sich auf der unteren Platte die grösseren, auf der oberen die kleineren Silbertheilchen vorzugsweise absetzen (Vergl. §. 48). Die kleinen Abweichungen von dem oben erwähnten Gesetze erklären sich hinlänglich durch die verschiedene Molecular-Beschaffenheit des Silbers, auf die ich schon oben (§. 48) aufmerksam gemacht habe. Der Haupteinfallswinkel wächst, wie



aus dem vorigen §. hervorgeht, ~~welt~~ schneller mit der Metalldicke, als das Azimuth, und nähert sich sehr bald einem constanten Werthe, der um so grösser ist, je dichter die Silbertheilchen an einander liegen, oder also auch je kleiner die Theilchen waren, aus denen sich die Silberschicht gebildet hat. Daher sind auch die Abweichungen von dem erwähnten Gesetze für die Haupteinfallswinkel scheinbar grösser, als für das Azimuth; der Haupteinfallswinkel kann sogar mit wachsender Metalldicke abzunehmen scheinen, wenn sich aus den dickeren Flüssigkeitsschichten das Silber in grösseren Theilchen auf dem Glase ablagerte. So erhielt ich z. B. bei anderem Silber folgende Beobachtungen über reflectirtes Licht.

## LV.

Silber No. 48.			Silber No. 49.			Silber No. 50.		
$\epsilon$	$H$	$B$	$\epsilon$	$H$	$B$	$\epsilon$	$H$	$B$
mm			mm			mm		
0,0127	70° 20'	26° 24'	0,010	73° 37'	21° 46'	0,0144	74° 13'	32° 36'
0,0405	70 15	40 47	0,038	78 15	41 48	0,0301	72 52	40 17
0,0724	69 54	44 56	0,062	73 13	42 38	0,0306	71 50	41 22
						0,0312	70 41	41 29

Für No. 49 und 50 hatte sich das Silber aus derselben Flüssigkeit abgeschieden, indem No. 49 die untere, No. 50 die obere Platte gebildet hatte.

*Bei durchgehendem Licht nehmen, wie aus oben stehenden Tabellen hervorgeht, Phasenunterschied und zugehöriges Azimuth unter sonst gleichen Umständen mit der Metalldicke zu.*

Diese Bestimmungen genügen vollständig, um die Grösse des Phasenunterschiedes und zugehörigen Azimuthes für beliebige Einfallswinkel zu übersehen, da diese für reflectirtes Licht sich mit den §. 39 gegebenen Ausdrücken berechnen lassen. Ebenso hat man aus den gegebenen Werthen von  $\delta$  und  $\beta$  ein Urtheil über den Werth derselben Grössen für durchgehendes Licht bei beliebigem Einfallswinkel, da beide

Größen mit wachsendem Einfallswinkel zunehmen, wie ich früher <sup>1)</sup> nachgewiesen habe.

## 68.

Man kann übrigens auf die Abhängigkeit des Phasenunterschiedes und des zugehörigen Azimuths von der Dicke des Metalls, schon aus der Form des dunklen Streifens im Babinet'schen Compensator schliessen, und aus der Stellung des analysirenden Nicol'schen Prismas, bei der der Streifen am deutlichsten ist, wenn man eine keilförmige Silberschicht untersucht.

Dabei ist es vorthailhaft zur Herstellung einer solchen Silberschicht Cylinderflächen mit grossem Radius ( $120^{\text{mm}}$ ) anzuwenden, wenn man die Form-Aenderung des Streifens an der dünnsten Stelle des Silbers in der Nähe des Haupteinfallswinkels untersuchen will. Zweckmäßiger wendet man einen Babinet'schen Compensator mit Quarzprismen von etwas größerem brechendem Winkel ( $1^{\circ}$  bis  $2^{\circ}$ ) an, als oben (§. 14) beschrieben worden, sobald es sich nur um eine Uebersicht der Erscheinungen handelt.

Aus dem in den letzten §§. Gesagten folgt schon, daß durch Verkleinern des Azimuths des analysirenden Nicol'schen Prismas die dunkelste Stelle des Compensatorstreifens nach der dünnsten Stelle des Metalls hinrücken muß. Aus den Curven für den Phasenunterschied bei Reflexion auf Glas oder Metall von sehr großer ( $\infty$ ) Dicke in Luft ergiebt sich ferner, daß die Form des Compensatorstreifens besonders in der Nähe von  $57^{\circ}$  und von  $70^{\circ}$  von einer geraden Linie abweichen muß.

Fig. 7 Taf. III giebt die Form des dunklen Streifens im Compensator für verschiedene Einfallswinkel und in Luft reflectirtes Licht, wie man sie bei einer keilförmigen Silberplatte wahrnahm, die mit einer Cylinderfläche von  $3^{\text{mm}}$ , 1 Radius hergestellt war; Fig. 8 Taf. III dasselbe für durchgehende Strahlen.

1) Monatsber. der Berl. Akad. 16. März 1863, S. 121.

Ich bemerke ausdrücklich, daß ich sehr oft Abweichungen von der eben angeführten Form bemerkt habe, deren Grund ich jedoch in einer Verschiedenheit der Molecular-Beschaffenheit des Silbers suchen möchte. An den dünnsten Stellen ist es überhaupt außerordentlich schwer die Form des Streifens zu erkennen, besonders in der Nähe des Einfallswinkels  $70^\circ$ , da die Phasendifferenz so außerordentlich schnell mit der Metalldicke zunimmt.

## 69.

Ich habe die Abhängigkeit des Phasenunterschiedes und Azimuths von der Metalldicke auch an durchsichtigen Goldplatten nachzuweisen versucht, welche nach dem §. 62 angegebenen Verfahren mit Phosphorwasserstoff hergestellt waren.

Die Glasplatte mit der vom Wasser abgehobenen und angetrockneten Goldschicht wurde an dem Goniometer befestigt, und das von derselben reflectirte oder durchgelassene Sonnenlicht wie gewöhnlich in der §. 15 und 16 beschriebenen Weise mit dem Babinet'schen Compensator untersucht. Der dunkle Streifen im Compensator hatte die Fig. 9 Taf. III gegebene Form für den Einfallswinkel  $= 60^\circ$ ;  $a$  entspricht der dünnsten,  $c$  der dicksten Stelle (Mitte) der Goldschicht. In der folgenden Tabelle sind die verschiedenen Beobachtungen zusammengestellt.

Die Bezeichnungen sind dieselben wie früher. (Vergl. §. 39, auch wegen des Vorzeichens des Azimuths). Vor jeder Horizontalreihe ist durch  $a b c$  angedeutet, ob die Beobachtungen sich auf den ersten zweiten oder dritten Ring beziehen. Unter  $\beta$ , ist das Azimuth des von der Glasplatte reflectirten linear polarisirten Lichtes angegeben.

Darunter folgen die analogen Beobachtungen für durchgegangenes Licht.

## LVf. Von Gold (No. 30) reflectirtes Licht.

$$\alpha = -8,08 \quad \alpha = 45^\circ.$$

$J$	$r$	$\beta$	$\delta$	$k$	$\beta,$
			$\frac{\lambda}{4}$		
$a$ } $45^\circ$	— 3,396	38° 41'	0,420	0,788	16° 55'
$b$ }	— 4,376	31 1	0,542	0,601	
$c$ }	— 4,420	30 23	0,547	0,586	
$a$ } $60^\circ$	— 7,160	35 57	0,886	0,725	6 20
$b$ }	— 8,400	28 39	1,040	0,546	
$c$ }	— 6,790	25 8	0,840	0,469	

## Durch Gold (No. 30) durchgegangenes Licht:

$$\alpha = -8,08 \quad \alpha = 45^\circ.$$

$J$	$r$	$\beta$	$\delta$	$k$	$\beta,$
			$\frac{\lambda}{4}$		
$a$ } $45^\circ$	— 0,544	47° 27'	0,076	1,089	48° 1'
$b$ }	— 0,766	48 45	0,095	1,140	
$c$ }	— 1,110	48 4	0,137	1,113	
$a$ } $60^\circ$	— 0,376	51 38	0,046	1,263	49 59
$b$ }	— 1,800	52 31	0,223	1,304	
$c$ }	— 1,800	52 31	0,223	1,304	

Eine einfache Relation ist aus diesen Zahlen nicht zu entnehmen. Selbst das Azimuth ist auffallender Weise im reflectirten Licht um so kleiner, je dicker die Metallschicht. Dieß läßt schon nach den oben erwähnten §§. 65 — 67 bei durchsichtigen Silberschichten angestellten Versuchen vermuthen, daß das Gold sich in verschiedenen Modificationen abgeschieden hatte. Diese Ansicht wird dadurch unterstützt, daß den dunklen Ringen im reflectirten Licht auch dunkle Ringe im durchgehenden Licht entsprachen.

Bei den anderen Methoden keilförmige Gold- oder Platinschichten herzustellen, ist eine schlechte Kühlung der Spiegelglasplatte nach dem Erhitzen nicht zu vermeiden, und eignen sich diese Schichten daher nicht zur Untersuchung der elliptischen Polarisation des von ihnen reflectirten und durchgelassenen Lichtes.

Berlin, im Juli 1866.

## II. *Berechnung von Kupffer's Beobachtungen über die Elasticität schwerer Metallstäbe; von Karl Zöppritz.*

Die in dem früheren Aufsatz<sup>1)</sup> dargelegte Theorie will ich benutzen, um eine Reihe höchst ausgezeichneten Beobachtungen von Kupffer zu berechnen. Dieselben finden sich niedergelegt in dem Werke: *Recherches expérimentales sur l'élasticité des métaux par Th. Kupffer, St. Pétersbourg 1860*<sup>2)</sup>. Man kann wohl sagen, daß auf dem Gebiete der Elasticität noch niemals Beobachtungen mit einem solchen hohen Aufwand von Mitteln und Sorgfalt angestellt sind, als die in dem erwähnten Werke mitgetheilten. Umsomehr ist es zu bedauern, daß aus diesem kostbaren Material wegen Mangels einer strengen Theorie bisher noch nicht so sichere Resultate haben gezogen werden können, wie es der Vorzüglichkeit der angewandten Instrumente und Methoden entsprechend wäre.

Die Schwierigkeit bei der Berechnung jener Versuche liegt hauptsächlich in dem sehr merklichen Einfluß der eigenen Schwere der Stäbe. Diese besitzen nämlich Längen von 25 bis 50 Zoll bei einer Breite von 1 Zoll und einer Dicke von  $\frac{2}{3}$  bis 2 Linien, so daß ihre Gewichte von  $\frac{2}{3}$  Pfund bis 4 Pfund (beim Gold) variiren.

Die Metalle, welche untersucht wurden, sind: Messing (*Cuivre jaune*) worauf sich die meisten Beobachtungen beziehen, Stahl, Eisen, Kupfer; und zwar wurden diese vier Metalle in verschiedenen Zubereitungsarten und Zuständen untersucht. Dazu kommen noch Beobachtungen von Zink, Silber, Gold und Platin. Die Stäbe aus diesen Metallen sind größtentheils von Répsold gearbeitet mit Verwendung der äußersten Sorgfalt auf Homogenität und streng geometrische Gestalt. Was die Methoden der Beobachtung betrifft, so muß ich auf das Werk selbst verwei-

1) Diese Abh. Bd. 128, S. 139.

2) Siehe auch Krönig's Journal für Physik des Auslandes Bd. 3, S. 325.

sen, wo die Instrumente usw. aufs Vollständigste beschrieben sind.

Kupffer legte den Schwerpunkt seiner Untersuchungen in die Beobachtung der Schwingungen *am Ende belasteter* Stäbe, ein Verfahren, welches aus dem Grunde eingehalten wurde, um die Schwingungsdauern grösser und somit leichter zählbar zu machen. Indem nun mit demselben Stab bei derselben Länge und demselben angehängten Gewichte je zwei correspondirende Beobachtungen, einmal bei Gewicht oben, einmal bei Gewicht unten angestellt wurden, glaubte Kupffer durch deren Combination die eigene Schwere des Stabes und das angehängte Gewicht eliminiren zu können. Dieß Verfahren, auf welches ich am Schlusse kurz zurückkommen werde, enthält eine Voraussetzung, wovon man auf den ersten Blick einsieht, daß sie nicht erfüllt seyn kann: die Voraussetzung, daß der Stab dieselbe Krümmung annimmt, einerlei ob das Gewicht unten (wie beim Pendel) hängt oder bei aufrecht emporstehendem Stab am oberen Ende festgeklemmt ist. Man sieht aber von vornherein, daß im letzteren Falle, wo das Gewicht von oben drückt, der Stab eine viel stärkere Krümmung annehmen wird, als im ersteren, wo das Gewicht ihn gerade zu ziehen strebt.

Ich habe in meiner oben schon citirten Habilitationsschrift<sup>1)</sup> gezeigt, daß die Schwingungen belasteter Stäbe durchaus keine so einfachen Endformeln ergeben, um die von Kupffer angewandte Combination erfolgreich zu machen, daß dieselbe jedoch richtige Resultate zu liefern vermag bei *unbelasteten* Stäben. Auch für diese Letzteren wird jene Combination überflüssig, weil man nach meiner in der obigen Abhandlung auseinander gesetzten Theorie aus jeder einzelnen Beobachtung ein selbständiges richtiges Resultat ziehen kann.

Nach dieser Theorie sind nun im Folgenden alle die-

1) Zöppritz, Theorie der Querschwingungen eines elastischen, am Ende belasteten Stabs (In Comm. bei Schubert und Seidel in Königsberg).

jenigen von Kupffer mitgetheilten Beobachtungen berechnet, bei welchen der Stab für sich, *ohne* angehängtes Gewicht schwang. Die Theorie der Schwingungen *schwerer belasteter* Stäbe läßt sich auf die der Schwingungen *schwerloser* belasteter nach denselben Principien aufbauen, wie das Problem des schweren *unbelasteten* Stabs auf das gewöhnliche Stabproblem. Da aber der schwerlose belastete Stab in der citirten Schrift vollständig erledigt ist, so war es mir auch möglich, diese Zurückführung auszuführen und die transscendente Gleichung aufzustellen, welche der Gleichung (24) der vorigen Abhandlung entspricht. Diese Arbeit ist indessen eine wegen der algebraischen Rechnung äußerst mühselige und zeitraubende und die Endform der Gleichung so complicirt, daß ich mich bisjetzt noch nicht zu einer Berechnung der Kupffer'schen Beobachtungen danach habe entschliessen können und somit der größte Theil dieses ausgezeichneten Materials noch unvollkommen benutzt liegen bleibt.

Die Beobachtungen beziehen sich auf die Schwingungsdauern. Aus diesen soll der Elasticitätsmodul bestimmt werden. Diefß kann nun sehr leicht vermöge der Formel (30) der vorhergehenden Abhandlung geschehen. Es ist:

$$\lambda = \lambda_0 \left\{ 1 \pm \frac{g l^3}{b^2 \lambda_0^4} x \right\}.$$

Es war früher abkürzend  $\alpha l = \lambda$  gesetzt worden worin  $\alpha$  den Werth (16) hatte. Da nun  $m = \frac{\pi}{T}$ , so wird:

$$\lambda^4 = \frac{l^4}{b^2} \cdot \frac{\pi^2}{T^2} = \lambda_0^4 \left\{ 1 \pm 4x \frac{g l^3}{b^2 \lambda_0^4} \right\}$$

wenn bei der Erhebung auf die vierte Potenz die höheren Potenzen der kleinen neben der Einheit stehenden Gröfße vernachlässigt werden. In dieser Gleichung ist  $b^2$  die zu bestimmende Unbekannte. Dieselbe kommt rechts in einer sehr kleinen Gröfße vor. Lasse ich letztere weg, so erhalte ich einen angenäherten Werth von  $b^2$  durch die Gleichung:

$$\frac{l^4}{b^2} \cdot \frac{\pi^2}{T^2} = \lambda_0^4$$

nämlich:

$$\frac{1}{b^2} = \frac{\lambda_0^4}{l^4} \frac{T^2}{\pi^2}.$$

Setzt man diesen in der kleinen Grösse oben für  $\frac{1}{b^2}$  ein, so erhält man bis auf Grössen erster Ordnung incl. genau:

$$\frac{l^4}{b^2} \cdot \frac{\pi^2}{T^2} = \lambda_0^4 \left\{ 1 \pm 4 \times \frac{g}{l} \frac{T^2}{\pi^2} \right\}$$

woraus;

$$b^2 = \frac{l^4}{\lambda_0^4} \left\{ \frac{\pi^2}{T^2} \mp 4 \times \frac{g}{l} \right\}.$$

Setzt man für  $b^2$  seinen Werth (5) oder (6), so erhält man für einen rechteckigen Querschnitt von den Seiten  $a, h$ :

$$M = \frac{12 \varepsilon q b^2}{a h^3} = \frac{12 P l^3}{a h^3 g \lambda_0^4} \left\{ \frac{\pi^2}{T^2} \mp 4 \times \frac{g}{l} \right\}$$

oder mit (28) und (29):

$$M = \frac{P l^3}{a h^3 g} \cdot \frac{1}{1,03015} \left\{ \frac{\pi^2}{T^2} \mp 1,57368 \frac{g}{l} \right\} \quad (A)$$

Für einen kreisförmigen Querschnitt vom Radius  $\rho$  wird:

$$M = \frac{4 \varepsilon q b^2}{\rho^4 \pi} = \frac{4 P l^3}{\rho^4 \pi g \lambda_0^4} \left\{ \frac{\pi^2}{T^2} \mp 4 \times \frac{g}{l} \right\}$$

oder

$$M = \frac{P l^3}{\rho^4 g} \cdot \frac{1}{9,7089} \left\{ \frac{\pi^2}{T^2} \mp 1,57368 \frac{g}{l} \right\} \quad (B).$$

Andere Stäbe als von rechteckigem oder kreisförmigem Querschnitt hat Kupffer nicht angewandt.

Die Maasse in dem Kupffer'schen Werke sind ausgedrückt in russischen (engl.) Zollen. Hierin ausgedrückt ist die Schwerkraft:

$$g = 386''',57 \quad \log g = 2,58723.$$

Das Gewicht ist das russische Pfund = 409,512 Grm.

Kupffer hat nicht den Elasticitätsmodul, sondern dessen reciproken Werth  $\delta = \frac{1}{M}$  berechnet, d. h. diejenige Dilatation, welche die Längeneinheit einer Faser des betreffenden Stoffes von der Einheit des Querschnitts durch die Gewichtseinheit = 1 Pfd. erfährt.



## I. Stäbe von rechteckigem Querschnitt.

In den folgenden Tabellen, welche die Beobachtungen an prismatischen Stäben nach Formel (A) berechnet enthalten, steht in der Ueberschrift die Nummer des von Kuppfer angewandten Stabs und die Seitenzahl seines Werks, wo die Beobachtung daran verzeichnet ist. Die Bezeichnungen sind:

$P$  das Gewicht des schwingenden Theils des Stabes in Pfunden,

$l$  die Länge des schwingenden Theils des Stabes in Zollen,

$a$  seine Breite in Zollen,

$h$  seine Dicke „ „

$T$  die Schwingungsdauer in Secunden bei freiem Ende unten,

$T_1$  die Schwingungsdauer in Secunden bei freiem Ende oben.

$M$  der Elasticitätsmodul,  $m = \frac{M}{1000}$ .

In der letzten Zeile steht jedesmal der Mittelwerth von  $m$  aus den correspondirenden Beobachtungen, daneben das zugehörige  $\delta = \frac{1}{M}$  und dann die Abweichung der zwei Einzelwerthe vom Mittel, ausgedrückt in Theilen des ganzen Werthes.

In der Zahl für  $\delta$  steht die eingeklammerte (7) an Stelle von 7 Nullen, so daß z. B.

$$0,(7)77495 = 0,000000077495,$$

Messingstab No. 4, S. 135.

$$\begin{aligned} P &= 2,96847 & l &= 47,4712 & T &= 0,28200 \\ a &= 0,99917 & h &= 0,19029 & T_1 &= 0,31625 \\ \text{Mittelwerth: } m &= 12902; & \delta &= 0,(7)77495; & \text{Abw.} &= \pm 116. \end{aligned} \quad m = \begin{cases} 12891 \\ 12914 \end{cases}$$

Messingstab, No. 2 S. 147.

$$\begin{aligned} P &= 1,53186 & l &= 48,209 & T &= 0,48725 \\ a &= 0,99729 & h &= 0,09642 & T_1 &= 0,77917 \\ \text{Mittelwerth: } m &= 13849; & \delta &= 0,(7)72206; & \text{Abw.} &= \pm 160. \end{aligned} \quad m = \begin{cases} 13868 \\ 13831 \end{cases}$$

Derselbe S. 148.

$$\begin{aligned}
 P &= 1,12210 \quad l = 35,548 \quad T = 0,2960 \\
 a &= 0,96729 \quad h = 0,09642 \quad T_1 = 0,3550 \quad m = \begin{cases} 13528 \\ 13512 \end{cases} \\
 \text{Mittelwerth: } m &= 13520; \quad \delta = 0,(7)73965; \quad \text{Abw.} = \pm \frac{1}{1700}.
 \end{aligned}$$

Messingstab No. 1, S. 156.

$$\begin{aligned}
 P &= 1,58711 \quad l = 47,9775 \quad T = 0,4475 \\
 a &= 0,99742 \quad h = 0,09713 \quad T_1 = 0,6422 \quad m = \begin{cases} 17628 \\ 17631 \end{cases} \\
 \text{Mittelwerth: } m &= 17629; \quad \delta = 0,(7)56723; \quad \text{Abw.} = \pm \frac{1}{17000}.
 \end{aligned}$$

Derselbe S. 158.

$$\begin{aligned}
 P &= 1,16484 \quad l = 35,2125 \quad T = 0,2625 \\
 a &= 0,99742 \quad h = 0,09713 \quad T_1 = 0,3015 \quad m = \begin{cases} 17586 \\ 17601 \end{cases} \\
 \text{Mittelwerth: } m &= 17595; \quad \delta = 0,(7)56843; \quad \text{Abw.} = \pm \frac{1}{10000}.
 \end{aligned}$$

Messingstab No. 7, S. 172.

$$\begin{aligned}
 P &= 3,0089 \quad l = 47,827 \quad T = 0,2640 \\
 a &= 0,99137 \quad h = 0,19109 \quad T_1 = 0,2915 \quad m = \begin{cases} 15401 \\ 15399 \end{cases} \\
 \text{Mittelwerth: } m &= 15400; \quad \delta = 0,(7)64937; \quad \text{Abw.} = \pm \frac{1}{15000}.
 \end{aligned}$$

Messingstab No. 8, S. 178.

$$\begin{aligned}
 P &= 3,11815 \quad l = 47,831 \quad T = 0,2495 \\
 a &= 0,99137 \quad h = 0,19109 \quad T_1 = 0,27225 \quad m = \begin{cases} 18063 \\ 18068 \end{cases} \\
 \text{Mittelwerth: } m &= 18066; \quad \delta = 0,(7)55354; \quad \text{Abw.} = \pm \frac{1}{7000}.
 \end{aligned}$$

Messingstab No. 9, S. 182.

$$\begin{aligned}
 P &= 3,10518 \quad l = 47,781 \quad T = 0,2555 \\
 a &= 0,99137 \quad h = 0,19109 \quad T_1 = 0,2800 \quad m = \begin{cases} 17026 \\ 17045 \end{cases} \\
 \text{Mittelwerth: } m &= 17035; \quad \delta = 0,(7)58702; \quad \text{Abw.} = \pm \frac{1}{1700}.
 \end{aligned}$$

Messingstab No. 5, S. 189.

$$\begin{aligned}
 P &= 2,98808 \quad l = 48,935 \quad T = 0,27893 \\
 a &= 0,98954 \quad h = 0,18224 \quad T_1 = 0,31125 \quad m = \begin{cases} 16754 \\ 16737 \end{cases} \\
 \text{Mittelwerth: } m &= 16746; \quad \delta = 0,(7)59716; \quad \text{Abw.} = \pm \frac{1}{10000}.
 \end{aligned}$$

Messingstab No. 6, S. 192.

$$\begin{aligned}
 P &= 1,52058 \quad l = 48,933 \quad T = 0,48350 \\
 a &= 0,98100 \quad h = 0,09332 \quad T_1 = 0,75275 \quad m = \begin{cases} 16716 \\ 16751 \end{cases} \\
 \text{Mittelwerth: } m &= 16734; \quad \delta = 0,(7)59760; \quad \text{Abw.} = \pm \frac{1}{900}.
 \end{aligned}$$

Derselbe S. 193.

$$P = 1,19455 \quad l = 38,4415 \quad T = 0,32250 \quad m = \begin{cases} 16901 \\ 16551 \end{cases}$$

$$a = 0,98100 \quad h = 0,09332 \quad T_1 = 0,40025$$

Mittelwerth:  $m = 16726$ ;  $\delta = 0, (7)59795$ ; Abw.  $= \pm \frac{1}{10}$ .

Mit dem Messingstab No. 3 sind leider keine Versuche ohne angehängtes Gewicht angestellt.

Stahlstab No. 5, S. 196.

$$P = 1,52809 \quad l = 47,8845 \quad T = 0,3210 \quad m = \begin{cases} 32942 \\ 33016 \end{cases}$$

$$a = 0,99885 \quad h = 0,10208 \quad T_1 = 0,3740$$

Mittelwerth:  $m = 32980$ ;  $\delta = 0, (7)30322$ ; Abw.  $= \pm \frac{1}{100}$ .

Derselbe umgekehrt, S. 210.

$$P = 1,58051 \quad l = 49,5204 \quad T = 0,3398 \quad m = \begin{cases} 33202 \\ 33304 \end{cases}$$

$$T_1 = 0,4018$$

Mittelwerth:  $m = 33253$ ;  $\delta = 0, (7)30073$ ; Abw.  $= \pm \frac{1}{100}$ .

Derselbe S. 211.

$$P = 1,58481 \quad l = 49,662 \quad T = 0,3405 \quad m = \begin{cases} 33434 \\ 33292 \end{cases}$$

$$T_1 = 0,4045$$

Mittelwerth:  $m = 33363$ ;  $\delta = 0, (7)29973$ ; Abw.  $= \pm \frac{1}{100}$ .

Derselbe S. 213.

$$P = 1,27919 \quad l = 40,085 \quad T = 0,2315 \quad m = \begin{cases} 32902 \\ 32866 \end{cases}$$

$$T_1 = 0,2535$$

Mittelwerth:  $m = 32884$ ;  $\delta = 0, (7)30410$ ; Abw.  $= \pm \frac{1}{100}$ .

Derselbe S. 217.

$$P = 1,54199 \quad l = 48,320 \quad T = 0,3260 \quad m = \begin{cases} 33007 \\ 33309 \end{cases}$$

$$T_1 = 0,3798$$

Mittelwerth:  $m = 33158$ ;  $\delta = 0, (7)30159$ ; Abw.  $= \pm \frac{1}{100}$ .

Stahlstab No. 6, S. 219.

$$P = 1,45680 \quad l = 48,930 \quad T = 0,3523 \quad m = \begin{cases} 32858 \\ 32914 \end{cases}$$

$$a = 0,99430 \quad h = 0,09583 \quad T_1 = 0,4245$$

Mittelwerth:  $m = 32886$ ;  $\delta = 0, (7)30408$ ; Abw.  $= \pm \frac{1}{100}$ .

Stahlstab No. 17, S. 387.

$$P = 1,302675 \quad l = 44,533 \quad T = 0,2585 \quad m = \begin{cases} 32881 \\ 32952 \end{cases}$$

$$a = 0,83358 \quad h = 0,11220 \quad T_1 = 0,2860$$

Mittelwerth:  $m = 32917$ ;  $\delta = 0, (7)30380$ ; Abw.  $= \pm \frac{1}{100}$ .

Derselbe, umgekehrt, S. 393.

$$\begin{array}{lcl}
 P, l, a, h \text{ wie zuvor} & \begin{array}{l} T = 0,25675 \\ T_1 = 0,28425 \end{array} & m = \begin{cases} 33378 \\ 33316 \end{cases} \\
 \text{Mittelwerth: } m = 33347; & \delta = 0,(7)29988; & \text{Abw.} = \pm \frac{1}{1200}.
 \end{array}$$

\* Stahlstab No. 19, S. 397.

$$\begin{array}{lcl}
 P = 1,09378 & l = 44,533 & T = 0,30125 \\
 a = 0,834125 & h = 0,093934 & T_1 = 0,34800 \\
 \text{Mittelwerth: } m = 33369; & \delta = 0,(7)29968; & \text{Abw.} = \pm \frac{1}{3000}.
 \end{array}
 \quad m = \begin{cases} 33358 \\ 33380 \end{cases}$$

Mit den übrigen Stahlstäben sind Schwingungsbeobachtungen nur im belasteten Zustande angestellt worden.

Eisenstab No. 1, S. 235.

$$\begin{array}{lcl}
 P = 0,67660 & l = 32,8457 & T = 0,2275 \\
 a = 0,98837 & h = 0,06810 & T_1 = 0,2530 \\
 \text{Mittelwerth: } m = 33261; & \delta = 0,(7)30066; & \text{Abw.} = \pm \frac{1}{670}.
 \end{array}
 \quad m = \begin{cases} 33209 \\ 33313 \end{cases}$$

Eisenstab No. 2, S. 238.

$$\begin{array}{lcl}
 P = 0,67179 & l = 32,6975 & T = 0,2365 \\
 a = 0,98875 & h = 0,06788 & T_1 = 0,2640 \\
 \text{Mittelwerth: } m = 30326; & \delta = 0,(7)32977; & \text{Abw.} = \pm \frac{1}{135}.
 \end{array}
 \quad m = \begin{cases} 30101 \\ 30551 \end{cases}$$

Eisenstab No. 8, S. 240.

$$\begin{array}{lcl}
 P = 1,53783 & l = 49,067 & T = 0,33550 \\
 a = 0,99728 & h = 0,102896 & T_1 = 0,39625 \\
 \text{Mittelwerth: } m = 31606; & \delta = 0,(7)31640; & \text{Abw.} = \pm \frac{1}{5300}.
 \end{array}
 \quad m = \begin{cases} 31612 \\ 31600 \end{cases}$$

Eisenstab No. 11, S. 249.

$$\begin{array}{lcl}
 P = 1,54305 & l = 48,602 & T = 0,3275 \\
 a = 0,99607 & h = 0,10236 & T_1 = 0,3835 \\
 \text{Mittelwerth: } m = 33131; & \delta = 0,(7)30183; & \text{Abw.} = \pm \frac{1}{1200}.
 \end{array}
 \quad m = \begin{cases} 33106 \\ 33156 \end{cases}$$

(Guß-) Eisenstab No. 3, S. 277.

$$\begin{array}{lcl}
 P = 1,4394 & l = 47,935 & T = 0,3875 \\
 a = 0,99708 & h = 0,10612 & T_1 = 0,4935 \\
 \text{Mittelwerth: } m = 17750; & \delta = 0,(7)56339; & \text{Abw.} = \pm \frac{1}{800}.
 \end{array}
 \quad m = \begin{cases} 17720 \\ 17780 \end{cases}$$

Die übrigen Eisenstäbe wurden nur im belasteten Zustande beobachtet.

Silberbarre, S. 258.

$$\begin{aligned}
 P &= 1,91465 & l &= 44,5384 & T &= 0,4375 & m &= \begin{cases} 12143 \\ 12241 \end{cases} \\
 a &= 0,895 & h &= 0,114 & T_1 &= 0,6340 \\
 \text{Mittelwerth: } m &= 12192, & \delta &= 0,(7)82023; & \text{Abw.} &= \pm \frac{1}{100}.
 \end{aligned}$$

Dieselbe S. 261.

$$\begin{aligned}
 P &= 1,91756 & l &= 44,6059 & T &= 0,43631 & m &= \begin{cases} 12313 \\ 12352 \end{cases} \\
 & & & & T_1 &= 0,63228 \\
 \text{Mittelwerth: } m &= 12333; & \delta &= 0,(7)81092; & \text{Abw.} &= \pm \frac{1}{100}.
 \end{aligned}$$

Dieselbe S. 262.

$$\begin{aligned}
 P &= 1,8932 & l &= 44,040 & T &= 0,4287 & m &= \begin{cases} 12216 \\ 12212 \end{cases} \\
 & & & & T_1 &= 0,6154 \\
 \text{Mittelwerth: } m &= 12214; & \delta &= 0,(7)81874; & \text{Abw.} &= \pm \frac{1}{8000}.
 \end{aligned}$$

Bei dieser Beobachtung steht bei Kupffer  $l = 40,040$ ; jedenfalls ein Druckfehler statt 44,040, wie aus allen anderen Umständen sich ergibt.

Goldbarre, S. 263.

$$\begin{aligned}
 P &= 2,6584 & l &= 45,730 & T &= 0,5915 & m &= \begin{cases} 11477 \\ 11876 \end{cases} \\
 a &= 1,0085 & h &= 0,1042 & T_1 &= 2,1570 \\
 \text{Mittelwerth: } m &= 11677; & \delta &= 0,(7)85665; & \text{Abw.} &= \pm \frac{1}{58}.
 \end{aligned}$$

Bei dem großen Gewichte dieses Stabs ist es nicht zu verwundern, wenn die Resultate weniger gut übereinstimmen, als bei leichteren Stäben. Die Theorie ist hier schon an der Gränze ihrer Leistungsfähigkeit, indem die Voraussetzung der Kleinheit von  $\frac{P}{K} = p$  nicht mehr so vollständig erfüllt ist.

Zinkstab, S. 265.

$$\begin{aligned}
 P &= 1,25231 & l &= 44,500 & T &= 0,3819 & m &= \begin{cases} 15178 \\ 15280 \end{cases} \\
 a &= 0,99144 & h &= 0,09914 & T_1 &= 0,4925 \\
 \text{Mittelwerth: } m &= 15229; & \delta &= 0,(7)65665; & \text{Abw.} &= \pm \frac{1}{300}.
 \end{aligned}$$

Kupferstab No. 2, S. 400.

$$\begin{aligned}
 P &= 1,43380 & l &= 43,782 & T &= 0,3880 & m &= \begin{cases} 20256 \\ 20295 \end{cases} \\
 a &= 0,99889 & h &= 0,09172 & T_1 &= 0,5105 \\
 \text{Mittelwerth: } m &= 20276; & \delta &= 0,(7)49320; & \text{Abw.} &= \pm \frac{1}{1000}.
 \end{aligned}$$

Derselbe umgekehrt, S. 405.

$$\begin{array}{lcl}
 P, l, a, h, \text{ wie zuvor} & \begin{array}{l} T = 0,3890 \\ T_1 = 0,5125 \end{array} & m = \begin{cases} 20124 \\ 20160 \end{cases} \\
 \text{Mittelwerth: } m = 20142; & \delta = 0,(7)49624; & \text{Abw.} = \pm \frac{1}{1100}.
 \end{array}$$

Kupferstab No. 4, S. 410.

$$\begin{array}{lcl}
 P = 1,59307 & l = 43,782 & T = 0,3555 \\
 a = 0,99882 & h = 0,10256 & T_1 = 0,4435 \\
 \text{Mittelwerth: } m = 19984; & \delta = 0,(7)50041; & \text{Abw.} = \pm \frac{1}{1000}.
 \end{array}
 \quad m = \begin{cases} 20004 \\ 19963 \end{cases}$$

Derselbe umgekehrt, S. 413.

$$\begin{array}{lcl}
 P, l, a, h \text{ wie zuvor} & \begin{array}{l} T = 0,3565 \\ T_1 = 0,4450 \end{array} & m = \begin{cases} 19867 \\ 19859 \end{cases} \\
 \text{Mittelwerth: } m = 19863; & \delta = 0,(7)50344; & \text{Abw.} = \pm \frac{1}{5000}.
 \end{array}$$

## II. Stäbe von kreisförmigem Querschnitt.

Die Beobachtungsobjecte sind Messing- und Stahl-Drähte. Die Bezeichnungen sind dieselben wie bisher;  $\rho$  ist der Halbmesser des Drahtes.

Von dem Messingdraht No. 2 sind fünf Stücke untersucht. Das erste nennt Kupffer *un bout du même fil qui avait servi etc.*, es ist also wahrscheinlich ein übrig gebliebenes Stück des Drahtes, das sonst noch keinen Beobachtungen unterworfen war. Es giebt einen etwas kleineren Elasticitätsmodul, als die übrigen vier Stücke, welche Theile eines Drahtes sind, der bereits zur Beobachtung von drehenden Schwingungen verwandt worden war. Das Gewicht der Längeneinheit, also die Dichte dieses Stücks ist außerdem merklich kleiner als bei den andern. Jedenfalls steht fest, daß dieses Stück eine andere innere Beschaffenheit als die anderen hat und deshalb auch nicht ohne Weiteres mit ihnen zusammengestellt werden darf.

Messingdraht No. 2 (Endstück), S. 269.

$$\begin{array}{lcl}
 P = 0,28326 & l = 42,6 & T = 0,27475 \\
 \rho = 0,080703 & & T_1 = 0,309875 \\
 \text{Mittelwerth: } m = 16020; & \delta = 0,(7)62424; & \text{Abw.} = \pm \frac{1}{200}.
 \end{array}
 \quad m = \begin{cases} 15937 \\ 16102 \end{cases}$$

Bei den Gewichtsangaben der folgenden vier Stücke kommen bei Kupffer zwei falsche Angaben vor, entweder

**Druck- oder Rechenfehler.** Da die vier Stücke aus demselben Drahte geschnitten sind, so muß bei allen der Quotient aus dem Gewichte und der Länge derselbe seyn. Diese Bedingung zeigt, daß in dem ersten Stücke das Gewicht  $= 0,31719$  seyn muß, beim zweiten  $= 0,311607$ , während in dem Kupffer'schen Werke die Zahlen  $0,31769$  und  $0,315607$  stehn. Wenn dieß corrigirt wird, kommen die Resultate in die beste Uebereinstimmung.

Messingdraht No. 2, 1°, S. 270.

$$P = 0,31719 \quad l = 46,550 \quad T = 0,3240 \quad m = \begin{cases} 16268 \\ 16637 \end{cases}$$

$$\rho = 0,080703 \quad T_1 = 0,37625$$

$$\text{Mittelwerth: } m = 16453; \quad \delta = 0,(7)60839; \quad \text{Abw.} = \pm \frac{1}{56}.$$

Die erste Schwingungsdauer  $T$  ist ohne Zweifel zu groß angegeben, daher die sehr abweichenden Resultate. Vergleicht man den Gang von  $T$  und  $T_1$  in dieser und den drei folgenden Beobachtungen mit einander, so zeigt sich, daß  $T = 0,3240$  eine bedeutende Abweichung von diesem regelmäßigen Gange ist. Ich bin daher der Ansicht, daß bei der Beobachtung oder bei der Berechnung von  $T$  aus der Beobachtung ein Fehler vorgefallen ist und daß es  $T = 0,3210$  heißen muß. Unter dieser Voraussetzung erhalte ich:

$$T = 0,3210 \quad m = \begin{cases} 16623 \\ 16637 \end{cases} \quad \text{Mittel: } m = 16630 (\pm \frac{1}{2000}).$$

$$T_1 = 0,37625$$

also Resultate, die unter sich und, wie man sehen wird, mit den folgenden vortrefflich übereinstimmen.

Derselbe, 2°, S. 271.

$$P = 0,311607 \quad l = 45,73 \quad T = 0,31100 \quad m = \begin{cases} 16611 \\ 16685 \end{cases}$$

$$T_1 = 0,36075$$

$$\text{Mittelwerth: } m = 16648; \quad \delta = 0,(7)60068; \quad \text{Abw.} = \pm \frac{1}{260}.$$

Derselbe, 3°, S. 272.

$$P = 0,312559 \quad l = 45,87 \quad T = 0,3120 \quad m = \begin{cases} 16698 \\ 16705 \end{cases}$$

$$T_1 = 0,3630$$

$$\text{Mittelwerth: } m = 16702; \quad \delta = 0,(7)59874; \quad \text{Abw.} = \pm \frac{1}{2500}.$$

Bei Kupffer steht  $T = 0,3100$ ; jedenfalls ein Druck-

fehler wie der Vergleich mit Kupffer's eigener Rechnung zeigt, worin  $T = 0,3120$  gebraucht ist.

Derselbe, 4°, S. 273.

$$P = 0,311779 \quad l = 45,76 \quad T = 0,3120 \quad m = \begin{cases} 16531 \\ 16667 \end{cases}$$

$$T_1 = 0,3615$$

Mittelwerth:  $m = 16599$ ;  $\delta = 0,(7)60245$ ; Abw.  $= \pm \frac{1}{240}$ .

Der Messingdraht No. 6 hatte einen Radius:

$$\rho = 0,063274.$$

Es wurden davon drei Stücke,  $a$ ,  $b$ ,  $c$  untersucht.

Messingdraht No. 6,  $a$ , S. 277.

$$P = 0,196690 \quad T = 0,3945 \quad m = \begin{cases} 16385 \\ 16388 \end{cases}$$

$$l = 46,36 \quad T_1 = 0,5110$$

Mittelwerth:  $m = 16487$ ;  $\delta = 0,(7)60657$ ; Abw.  $= \pm \frac{1}{160}$ .

Derselbe,  $b$ , S. 278.

$$P = 0,193856 \quad T = 0,3865 \quad m = \begin{cases} 16214 \\ 16299 \end{cases}$$

$$l = 45,69 \quad T_1 = 0,4985$$

Mittelwerth:  $m = 16256$ ;  $\delta = 0,(7)61514$ ; Abw.  $= \pm \frac{1}{360}$ .

Derselbe,  $c$ , S. 278.

$$P = 0,181505 \quad T = 0,3440 \quad m = \begin{cases} 16343 \\ 16389 \end{cases}$$

$$l = 42,78 \quad T_1 = 0,4230$$

Mittelwerth:  $m = 16366$ ;  $\delta = 0,(7)61104$ ; Abw.  $= \pm \frac{1}{760}$ .

Der Stahldraht No. 10 hat den Radius:

$$\rho = 0,07271.$$

Dafs bei der angewandten Drahtlänge von über  $6\frac{1}{2}$  Fufs die Resultate weit weniger übereinstimmen, hat nichts Auffallendes; die Methode nähert sich da schon den Grenzen ihrer Brauchbarkeit.

Stahldraht No. 10, 1° S. 288.

$$P = 0,40777 \quad T = 0,6475 \quad m = \begin{cases} 31497 \\ 30745 \end{cases}$$

$$l = 79,840 \quad T_1 = 1,1150$$

Mittelwerth:  $m = 31121$ ;  $\delta = 0,(7)32138$ ; Abw.  $= \pm \frac{1}{83}$ .

Derselbe, 2° S. 289.

$$P = 0,27758 \quad T = 0,3465 \quad m = \begin{cases} 30168 \\ 30572 \end{cases}$$

$$l = 54,350 \quad T_1 = 0,4030$$

Mittelwerth:  $m = 30370$ ;  $\delta = 0,(7)32929$ ; Abw.  $= \pm \frac{1}{136}$ .



Im Folgenden stellte ich nun alle Resultate zusammen, indem ich bei jedem Stab die Zubereitungs- und Bearbeitungsart zufüge.

## Messing.

		<i>m</i>	<i>δ</i>	<i>m</i>	<i>δ</i>
Stab 2. Gegossen	1. Vers.	13849	0,(7)72206	13685	0,(7)73085
	2. »	13520	0,(7)73965		
Stab 4. Gegossen				12905	0,(7)77495
Stab 7. Messinggufs aus der Fabrik der Gebr. Hesse in Lübeck; 2 Thle. Kupfer u. 1 Th. Zink				15400	0,(7)64937
Stab 1. Gehämmert	1. Vers.	17629	0,(7)56723	17611	0,(7)56783
	2. Vers.	17593	0,(7)56843		
Stab 5. Englischcs Messing, stark gewalzt				16746	0,(7)59716
Stab 6. desgl.	1°.	16734	0,(7)59760	16730	0,(7)59777
	2°.	16726	0,(7)59795		
Stab 8. Dasselbe Metall wie No. 7, stark gehämmert				18066	0,(7)55354
Stab 9. Dasselbe Metall, stark gewalzt				17035	0,(7)58702
Draht No. 2. Endstück				16020	0,(7)62424
Desselben Haupttheil	1. Stück	16630	0,(7)60133	16645	0,(7)60080
	2. »	16648	0,(7)60068		
	3. »	16702	0,(7)59874		
	4. »	16599	0,(7)60245		
Draht No. 6.	Stück <i>a</i>	16487	0,(7)60657	16370	0,(7)61092
	» <i>b</i>	16256	0,(7)61514		
	» <i>c</i>	16366	0,(7)61104		

## Stahl.

Stab 5. Weich, gewalzt;	1°.	32980	0,(7)30322	33128	0,(7)30187
	2°.	33253	0,(7)30073		
	3°.	33363	0,(7)29973		
	4°.	32884	0,(7)30410		
	5°.	33158	0,(7)30152		
Stab 6. Gufsstahl, weich				32886	0,(7)30408
Stab 17. Stahl von Remscheid	1°.	32917	0,(7)30380	33132	0,(7)30184
	2°.	33347	0,(7)29988		
Stab 19. Desgl.				33369	0,(7)29968
Draht No. 10. (Die erste Beobachtung weggelassen)				30370	0,(7)32929

## Eisen.

Stab 1. Eisenblech, parallel der VValzenaxe geschnitten		33261	0,(7)30066
Stab 2. Dasselbe, senkrecht zur VValzenaxe		30326	0,(7)32977
Stab 3. Gufseisen		17750	0,(7)56339
Stab 8. Englischcs Schmiedeeisen		31606	0,(7)31640
Stab 11. Schwedisches Schmiedeeisen		33131	0,(7)30183

## Silber.

Barre aus der kaiserl. Münze zu Petersburg, möglichst rein	1°. 12192 0,(7)82023	} 12246 0,(7)81663
	2°. 12333 0,(7)81092	
	3°. 12214 0,(7)81874	

## Gold.

Barre aus d. kaiserl. Münze, möglichst rein	11677 0,(7)85665
---	------------------

## Zink.

Stab 10. Stark gewalzt aus Lüttich	15229 0,(7)65665
------------------------------------	------------------

## Kupfer.

Stab 2. Ausgeglüht, sehr weich	1°. 20276 0,(7)49320	} 20209 0,(7)49472
	2°. 20142 0,(7)49624	
Stab 4. Stark gewalzt	1°. 19984 0,(7)50041	} 19923 0,(7)50193
	2°. 19863 0,(7)50344	

Diesen Angaben liegen die russischen Maasse zu Grunde, d. h. der Elasticitätsmodul  $M = 1000 m$  bezeichnet den in russischen Pfunden ausgedrückten Zug, welcher auf einen russischen Quadratzoll des Querschnitts wirken muß, damit die Längeneinheit um sich selbst verlängert wird. Bezieht man Alles auf neufranzösisches Maass, so hat man obige Zahl zu multipliciren mit dem Verhältniß von:

$$\frac{1 \text{ Pfd.}}{1 \text{ Kgr.}} = 0,40951.$$

und zu dividiren durch das Quadrat des Verhältnisses von:

$$\frac{1''}{1 \text{ mm}} = 25,400$$

und erhält dann die Gröfse, welche von den französischen Physikern gewöhnlich *Coéfficient d'élasticité* genannt wird (*c'est le poids qui doublerait la longueur d'une verge d'un millimètre carré de section*). Man erhält die neue Gröfse:

$$M' = 0,00063473 M = 0,63473 m$$

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Resultate in dem neuen Maasse, wobei aber aus den Werthen, die sich auf gleich zubereitete Stäbe beziehen, die Mittel genommen sind. Die Klammer (5, 6, 9) bedeutet, daß die folgende Zahl das Mittel aus den für die Stäbe 5, 6 und 9 gefundenen Werthen ist. Die beiden letzten Columnen enthalten zur Vergleichung die von

Wertheim (*Ann. de chimie et de phys. Sér. III, T. 12*) erhaltenen Werthe, sowie die von älteren Beobachtern gefundenen, die zusammengestellt sind von Poncelet in *Introduction à la Mécanique industrielle* p. 342 ff. Die Beobachter sind durch ihre Anfangsbuchstaben bezeichnet: Es sind: Ardant, Duleau, Lagerhjelm, Rondelet, Savart, Tredgold. Wo unter Wertheim zwei Zahlen angegeben sind, ist die erste aus Verlängerung, die zweite aus Transversalschwingungen abgeleitet.

		Wertheim	Ältere Beob.
Messing	Gegossen (2,4)	8439	8543
	do. v. Hesse (7)	9775	6450? T
	Gewalzt (5, 6, 9)	10687	
	Gehämmert (1,8)	11327	
	Draht	10375	9005—10348 10000 A, 9600 S
Stahl	Gussstahl (6)	20874	19881—20698
	Gewalzt, weich (5)	21027	18809—20714 20400 T (geschmiedet, weich)
	von Remscheid (17, 19)	21100	
	Draht (10)	19276	19549 19000 A, 20000 S
Eisen	Blech parall. (1)	21112	
	do. senkr. (2)	19249	
	Engl. Schmiede (8)	20061	20869—18547 (Fer du Berry) 20680 L
	Schwed. do. (11)	21029	20750 L
	Guss (3)	11267	9840 R, 12000 T
Kupfer	Ausgeglüht weich (2)	12827	
	Stark gewalzt (4)	12646	12513 (Draht) 13100 S (Draht)
Zink, gewalzt,		9666	8800—9600 9600 T
Silber, Barre		7773	7358—7820
Gold, Barre		7412	8132—8645.

Wertheim hat seine Beobachtungen fast alle an Drähten oder gezogenen Stäben angestellt, ebenso Savart. Sehr auffallend ist die große Differenz bei Gold. Hier scheint die Zubereitungsart von dem größten Einfluss zu seyn, denn aus Wertheim's Beobachtungen (lc. S. 414) zeigt sich, daß der Elasticitätscoefficient eines Golddrahtes durch Ausglühen von 8135 auf 5585 herabsinkt. Ueberdies hatte Wertheim's Gold das specifische Gewicht = 18,5, Kupfer's Gold = 18,3.

Ich kann den Gegenstand nicht verlassen, ohne noch

etwas über die von Kupffer selbst abgeleiteten Resultate und seine Berechnungsmethode zuzufügen.

Kupffer's Werthe für  $\delta$  sind fast durchweg kleiner als die meinigen. Bei den Messingstäben 1, 2, 4, 5, 8 betragen die Abweichungen nur  $\frac{1}{140}$  bis  $\frac{1}{70}$  des ganzen Werthes und steigen bei No. 6 auf  $\frac{1}{15}$  negativ. Bei Stahl ist die Abweichung nur höchst unbedeutend negativ, ebenso bei den meisten Eisenstäben. Bei den Eisenblechstreifen 1 und 2 sind aber Kupffer's Werthe um ein volles Zehntel zu groß. Bedeutendere Abweichungen zeigen auch Gold  $\frac{1}{65}$ , Zink  $\frac{1}{30}$  und Remscheid-Stahl No. 17 ebenfalls  $\frac{1}{30}$ . Die Werthe, welche Kupffer aus den Versuchen *ohne* angehängtes Gewicht berechnet hat, kommen den meinigen im Allgemeinen viel näher, manche fallen innerhalb der Fehlergränzen mit ihnen zusammen; leider aber hat Kupffer gerade diese Beobachtungen verworfen, weil ihm ihre Resultate zu schlecht mit den übrigen, bei angehängtem Gewicht angestellten, übereinstimmten.

Die Formel, wonach Kupffer seine Beobachtungen berechnete, hat er der Form nach auf gewisse theoretische Ueberlegungen begründet, dann aber durch Vergleich mit den Beobachtungen soweit modificirt und zu rechtgelegt, daß sie seine Beobachtungen (namentlich die bei *belasteten* Stäben) ziemlich gut darstellt. Der leitende Gedanke war, von vornherein die Combination der Beobachtungen bei Gewicht oben mit denen bei Gewicht unten möglichst auszunutzen. Dieser Gedanke rührt, wie Kupffer in einer früheren Notiz <sup>1)</sup> mittheilt, von Gauss her. Durch folgende Betrachtung glaubte Kupffer das Problem des schweren, belasteten Stabs auf das des schwerlosen unbelasteten zurückführen zu können.

Er betrachtet den belasteten Stab wie ein zusammengesetztes Pendel, wofür, wenn  $S$  das statische,  $J$  das Trägheits-Moment ist:

$$\frac{\pi^2}{g t^2} = \frac{S}{J}.$$

1) Krönig, Journal f. Physik d. Auslandes, Bd. 3, S. 338.

Wenn nun außerdem noch die Elasticität wirkt, so, meint Kupffer, habe man nur zu dem statischen Momente  $S$  noch eine Gröſſe  $E$  zu addiren, welche er das elastische Moment nennt, die aber ohne weitere Definition bleibt. Man erhielte dadurch:

$$\frac{\pi^2}{gt^2} = \frac{E + S}{J}$$

wenn die Elasticität in *demselben* und:

$$\frac{\pi^2}{gt_1^2} = \frac{E + S}{J}$$

wenn sie im *entgegengesetzten* Sinne wirkte, wie die Schwere; Ersteres wäre der Fall bei Gewicht unten, Letzteres bei Gewicht oben.

Die Pendelformel kann nun aber keineswegs so ohne Weiteres verallgemeinert werden. Allerdings kann man, wie ich in meiner schon mehrfach citirten Schrift gezeigt habe, den Ausdruck  $\frac{\pi^2}{gt^2}$  unter der Form vorstehender Gleichungen darstellen, indessen haben schon die den  $S$  und  $J$  entsprechenden Gröſſen eine etwas geänderte Bedeutung, namentlich aber zeigt sich, daß die Gröſſe  $E$  vor Allem von der Krümmung des Stabs abhängig wird, also bei Gewicht oben eine ganz andere ist, als bei Gewicht unten. Kupffer's ganze weitere Betrachtung stützt sich aber wesentlich auf die Annahme, daß  $E$  in beiden Fällen das nämliche sey. Diese Annahme gestattete ihm dann leicht abzuleiten, welches die Schwingungsdauer  $T$  seyn würde, wenn  $E$  allein und welches  $\vartheta$  sie seyn würde, wenn  $S$  allein wirkte. Man übersieht leicht, daß dann:

$$\frac{\vartheta^2}{T^2} = \frac{t_1^2 + t^2}{t_1^2 - t^2}$$

seyn würde, worin man nun  $\vartheta$  durch die Länge des isochronen einfachen Pendels ausdrücken kann, welches z. B. im Falle des *unbelasteten* Stabs  $= \frac{2}{3}l$  seyn würde. Die so gefundene Gröſſe  $T$  hält Kupffer für die Schwingungsdauer eines gleichlangen Stabs, auf den nur die Elasticität wirke. Demgemäſs will er diesen Werth in die-

jenige Formel einsetzen, welche beim gewöhnlichen Stabproblem die Relation zwischen Elasticitätsmodul, Schwingungsdauer und den Stabdimensionen ausdrückt. Leider hat er aber gar nicht die richtige Euler'sche Formel benutzt, sondern eine aus sehr frühen Arbeiten Euler's entnommen, die nur eine erste Annäherung an die richtige Formel ist. Schon Euler selbst hat die bessere gegeben <sup>1)</sup>, die seitdem häufig reproducirt ist <sup>2)</sup>. Nach unseren Bezeichnungen ist;

$$M = \frac{\pi^2 l^3 P}{a h^3 g T^2} \cdot \frac{12}{\lambda^4}$$

wo  $\lambda$  eine Wurzel der transscendenten Gleichung ist:

$$\frac{e^\lambda + e^{-\lambda}}{2} \cos \lambda + 1 = 0.$$

Die erste und einzig hier in Betracht kommende Wurzel ist  $\lambda = 1,87511$  <sup>3)</sup>, so daß

$$\frac{\lambda^4}{12} = 1,03015$$

wird und demnach:

$$M = \frac{\pi^2 l^3 P}{a h^3 g T^2} \cdot \frac{1}{1,03015}.$$

Dieser Zahlenfactor fehlt bei Kupffer und er hat sich alle erdenkliche Mühe gegeben, ihn durch empirisch zugefügte Factoren zu ersetzen.

Für den Fall des unbelasteten Stabs ist die Annahme, daß  $E$  bei freiem Ende unten und bei freiem Ende oben dasselbe sey, gestattet und die Kupffer'sche Methode hätte deshalb hier dieselben Resultate ergeben müssen, wie ich sie oben für die Mittelwerthe je zweier zusammengehöriger Beobachtungen erhalten habe und wie sie sich auch aus den Formeln meiner älteren Abhandlung für den Fall des un-

1) *Acta Petropol.* I, 1779, S. 109, 135.

2) Z. B. bei Poisson, *Traité de Mécanique*, 2<sup>me</sup> édition, No. 527, et 520.

3) Bei Poisson l. c. S. 390 steht als Druckfehler: 1,87011.

belasteten Stabs ergeben müssen <sup>1)</sup>. Denn die betreffende Formel giebt für diesen Fall:

$$M = \frac{\pi^2 P l^3}{a k^3 g \cdot 1,03015} \cdot \frac{1}{2} \left( \frac{1}{T^2} + \frac{1}{T_1^2} \right).$$

Dieselbe Formel ergibt sich aber auch aus unseren obigen Gleichungen (A), wenn wir die beiden in (A) enthaltenen (die mit dem positiven und die mit dem negativen Zeichen) addiren.

Dafs Kupffer's Werthe doch anders ausgefallen sind, liegt eben daran, dafs ihm der Factor  $\frac{1}{1,03015}$  fehlt und

dafs er an seine Stelle einen variablen Factor  $\sqrt{\frac{\sigma}{\lambda}}$  setzt,

welcher z. B. für den Stahlstab No. 5  $= \frac{1}{1,020}$  wird. Dem-

nach mufs sein  $M$  zu grofs, sein  $\delta$  zu klein werden. Trotzdem stimmen die von Kupffer für *unbelastete* Stäbe gefundenen Werthe noch am besten mit den nach meiner Theorie berechneten überein, dagegen weichen sie häufig stark von seinen übrigen Resultaten ab, weshalb er sie meist *comme peu exactes* oder unter ähnlichen Bemerkungen verworfen hat.

Tübingen, Januar 1866.

1) Ich habe dort als Beispiel den Eisenstab No. 1 berechnet. In der Berechnung des ersten Falls (ohne Gewicht) steckt jedoch ein Rechenfehler, dessen Berichtigung  $\delta = 0,(7)30066$  ergibt, in Uebereinstimmung mit dem in vorliegender Abhandlung gefundenen. Diefes Resultat stimmt dann auch viel besser mit den dort aus den Gewichtsbeobachtungen berechneten Werthen, deren Mittel  $\delta = 0,(7)29362$  ergab.

### III. *Ueber ein Instrument zum Messen der horizontalen Entfernung und des Höhenunterschiedes;* von C. Bohn.

Im Jahre 1800 hat Hogrewe<sup>1)</sup> ein Instrument und ein Verfahren zur gleichzeitigen Messung der horizontalen Distanz und des verticalen Abstandes eines entfernten Punktes vorgeschlagen. Ein Fernrohr wird um eine Axe durch Bewegung einer Mikrometerschraube gedreht und aus der Anzahl der Schraubenumdrehungen auf den Winkel geschlossen, welchen die Absehlinie beschrieben hat. Hat man auf diese Art den Winkel gemessen, unter welchem ein, auf dem entfernten Punkte vertical stehender Gegenstand von bekannter Ausdehnung erscheint, so läßt sich aus diesem die Entfernung des Punktes berechnen. Aus der Entfernung und dem Winkel, den die Absehlinie nach einem Punkte des Gegenstandes mit der Horizontalen bildet, folgt dann die verticale Höhe des anvisirten Punktes über der Fernrohraxe. Hogrewe's Vorschlag scheint nicht die verdiente Würdigung gefunden zu haben, da mehr als 40 Jahre später die Erfindung gleichsam von Neuem gemacht worden ist. Stampfer hat nach demselben Principe ein Instrument eingerichtet und beschrieb dasselbe in einer Schrift<sup>2)</sup>, die 1845 zum ersten Male erschien und seitdem mehrere Auflagen erlebt hat. In dieser Schrift giebt er eine ausführliche Theorie des Instrumentes und Regeln für seine Anwendung. Die Stampfer'schen Instrumente und ihre Theorie haben Gegner gefunden und Angriffe erfahren, von denen in der Vorrede zur citirten Schrift die Rede ist. Diesen Angriffen, welche mir unbekannt geblieben sind, scheint eine größere Bedeutung nicht zuge-

1) Hogrewe: Praktische Anweisung zum Nivelliren etc. Ich konnte das Buch nicht, einsehen; es wird von Stampfer citirt auch von Hunäus in: Die geometrischen Instrumente.

2) Stampfer: Theoretische und praktische Anleitung zum Nivelliren usw.



geschrieben worden zu seyn. Dafür spricht einmal die sehr grofse Verbreitung, welche das Instrument (verfertigt in der Werkstätte des Wiener polytechnischen Institutes) gefunden hat und dann, daß die Lehrbücher die Theorie noch genau so geben, wie es Stampfer selbst gethan hat. Am ausführlichsten ist die Erörterung in dem ausgezeichneten Lehrbuche von Bauernfeind<sup>1)</sup>; die Darstellung stimmt aber in allem Wesentlichen mit der Stampfer'schen Originalarbeit überein.

Ich habe gefunden, daß Stampfer's Theorie ungenau und das Instrument einer wesentlichen Verbesserung fähig ist. Die *genaue* Theorie des abgeänderten Instrumentes ist aber sehr einfach zu geben, der Gebrauch desselben wird ein bequemerer und die notwendigen Rechnungen sind so einfacher Art, daß es nicht nöthig erscheint Tafeln zu noch größerer Bequemlichkeit zu entwerfen.

Ich habe das abgeänderte Instrument in der physikalisch-mathematischen Section der Naturforscherversammlung, vergangenen Herbst in Hannover vorgezeigt und ganz kurz die getroffenen Abänderungen begründet. Ich bin seitdem mehrfach aufgefordert worden, das Ausführlichere zu veröffentlichen und komme dem ausgesprochenen Wunsche nun nach, obgleich ich noch nicht Gelegenheit fand mich practisch mit meinem Instrumente vollkommen vertraut zu machen.

Des besseren Verständnisses halber muß ich Stampfer's Theorie im Wesentlichen reproduciren, was im nachfolgenden Abschnitte geschieht.

#### Kritik der Stampfer'schen Theorie seines Instrumentes.

Zuerst soll die Theorie der Winkelmessung mit der Schraube besprochen werden, da diese die Grundlage ist für die Verwerthung des Instrumentes als Entfernungs- und Höhenunterschiedmesser und dann die Theorie der Anwendung des Instrumentes zu diesen speciellen Zwecken.

Es sey Fig. 1 Taf. IV  $ABB'$  die Schraube;  $AC$  jene Lage

L) Elemente der Vermessungskunde.

der Absehlinie des Fernrohres, welche senkrecht zur Richtung der Schraube ist.

Die Länge  $AB$  sey gleich  $n$  und die Länge  $AB'$  gleich  $n'$  Schraubenganghöhen. Dreht sich bei der Bewegung der Schraube die Absehlinie des Fernrohres um den Punkt  $C$ , so sind die Winkel  $\varphi$  und  $\varphi'$  genau bestimmt durch die Gleichungen

$$\operatorname{tg} \varphi = c \cdot n$$

$$\operatorname{tg} \varphi' = c \cdot n'$$

wo  $c$  eine Constante ist, verkehrt proportional dem Abstand der Schraube vom Drehpunkt  $C$  der Absehlinie.

Da die von der Absehlinie beschriebenen Winkel immer klein sind, so setzt Stampfer als erste Annäherung, die Tangenten für die Winkel nehmend:

$$\varphi = c \cdot n$$

$$\varphi' = c \cdot n'$$

und demnach  $\psi = \varphi' - \varphi = c(n' - n)$ .

Stampfer setzt also bei beliebiger Verschiebung der Schraube um  $n' - n$  Umdrehungen, den dadurch von der Absehlinie beschriebenen Winkel proportional der Zahl der Umdrehungen der Schraube. Diese Annahme ist für solche Winkel, deren einer Schenkel senkrecht zur Richtung der Schraube ist, desto weniger genau, je gröfser der Winkel oder je gröfser der Weg der Schraube ist. Für solche Winkel aber (wie  $\psi$ ), die keinen ihrer Schenkel normal zur Schraubenrichtung haben, ist die Ungenauigkeit von einer anderen Ordnung, als für die erst besprochenen Winkel (wie  $\varphi$ ). Die Constante  $c$  bestimmt Stampfer aus verschiedenen Versuchen, indem er bekannte Winkel mit seinem Instrumente misst. Bei einer mathematisch vollkommenen Schraube und mathematisch genauen Einstellungen *mufs* aber der Werth von  $c$ , je nach der Lage der Schenkel der gemessenen Winkel gegen die Richtung der Schraube, verschieden ausfallen. Es wird ein mittlerer Werth der verschieden gefundenen  $c$  gewählt.

Erwägend, dafs die Tangenten stets gröfser sind als die Winkel, sucht Stampfer eine weitergehende Annäherung an die Wahrheit zu erhalten, dadurch dafs er setzt:

$$\varphi = an - bn^2$$

$$\varphi' = an' - bn'^2$$

$$\psi = (\varphi' - \varphi) = a(n' - n) - b(n'^2 - n^2)$$

worin  $a$  und  $b$  zwei positive Constanten sind und  $n, n'$  die, durch die Anzahl der Schraubenumdrehungen gegebenen, von der Stellung  $A$  aus gerechneten Wege der Schraube.

Die Correctur  $bn^2$  ist eine ziemlich willkürlich gewählte. Namentlich gilt aber auch hier wieder die Bemerkung, daß die Ungenauigkeit, mit welcher die Formel den Winkel  $\psi$  giebt, von anderer Ordnung ist, als sie bei Berechnung der Winkel  $\varphi$  auftritt. Wie im vorigen Falle die Constante  $c$  durch Versuche zu ermitteln war, so sind hier, aus je zwei Versuchen, die Constanten  $a$  und  $b$  abzuleiten. Allein je nachdem der gemessene Winkel  $\psi$  seine Schenkel mehr oder weniger schief gegen die Schraubenrichtung gelegen hat und je nachdem er selbst grösser oder kleiner ist, müssen die Werthe für  $a$  und  $b$  verschieden ausfallen. Auch hier wird von Stampfer zur endgültigen Festsetzung dieser Constanten das Mittel der in verschiedenen Versuchspaaren nothwendig verschieden gefundenen Werthe  $a$  und  $b$  genommen.

Um nun mit dem Instrumente die Entfernung oder den Höhenunterschied zweier Punkte  $M$  und  $N$  zu finden, wird dasselbe über dem einen der Punkte, z. B.  $M$  aufgestellt, wobei die Richtung der Schraube eine nicht gekannte, zufällige Abweichung von der Verticalen des Punktes  $M$  zeigen wird. Auf dem entfernten Punkte  $N$  wird eine Latte mit zwei, um eine Länge  $d$  von einander entfernten Zielscheiben vertical aufgestellt. Durch Drehen der Schraube wird die Absehlinie auf den Mittelpunkt der oberen Zielscheibe gerichtet und am Instrumente abgelesen wie viel Drehungen die Schraube, von einem willkürlich gewählten Nullpunkt an, gemacht hat. Diese Ablesung heiße  $o$ . Dann wird mittelst der Schraube die Absehlinie auf den Mittelpunkt der unteren Zielscheibe gebracht und abermals die Ablesung gemacht. Sie heiße  $u$ . Endlich wird die

Absehlinie mittelst der Schraube horizontal gestellt, was an einer am Fernrohr angebrachten Libelle zu erkennen ist, und die dritte Ablesung  $h$  gemacht.

Bezeichnet nun  $e$  die Horizontalentfernung der zwei Punkte  $M$  und  $N$ ,  $z$  die Höhe des Mittelpunktes der unteren Zielscheibe der Latte über der Horizontalen durch die Drehaxe des Fernrohrs, so ist nach Stampfer<sup>1)</sup>:

$$e = d \left[ \frac{1}{a(o-u)} + \frac{b}{a^2} \frac{o+u}{o-u} - a \frac{(h-u)^2}{o-u} + a(h-u) \right]$$

und

$$z = d \left[ \frac{h-u}{o-u} - \frac{b}{a} \frac{(h-u)^2}{o-u} - \frac{2}{3} a^2 \frac{(h-u)^3}{o-u} + \frac{b}{a} (h-u) + a^2 (h-u)^2 \right].$$

In diese Formeln wären die für das specielle Instrument durch Versuche ermittelten Werthe der Constanten  $a$  und  $b$  einzusetzen, worauf sich dann die einzelnen Termen der Formeln in Hülftafeln bringen ließen. Für jedes besondere Instrument ergeben sich auf diese Art eigene Tafeln. Die in der Werkstätte des Wiener polytechnischen Institutes verfertigten Instrumente sollen jedoch nahezu einander gleich seyn, so daß Hülftabellen hergestellt werden können, die für alle jene Instrumente brauchbar sind. Die Constante  $a$  hängt von dem Werthe des ersten Schraubenganges ab. Stampfer erachtet für zweckmäßiger, „einen Schraubengang zu Grunde zu legen, welchen das Instrument bei nahe horizontaler Stellung des Fernrohrs zeigt, weil in dieser Lage die meisten Anwendungen vorkommen“. Für diese Stellung ist an den Instrumenten der Wiener Werkstätte der mittlere Werth von  $a = 636",6$  (Secunden). Ist für ein besonderes Instrument die Stellung der Schraube, wo ein Schraubengang  $636",6$  ist, gleich  $m$ , so hat man<sup>2)</sup>:

$$m = \frac{206265a - 636,6}{2 \cdot 206265 \cdot b}$$

Dies, und die Zahlenwerthe von  $a$  und  $b$  benützend,

1) Anleitung zum Nivelliren S. 95.

2) Stampfer, Anleit. z. Niv. S. 97. Ich habe mich hier möglichst eng an die Darstellung der Originalabhandlung angeschlossen.

werden die vorgenannten Formeln nach einigen Reductionen und Weglassung der kleinsten Terme:

$$c = d \left[ \frac{324}{o - u} + 0,0356 \frac{o + u - 2m}{o - u} - 0,00310 \frac{(k - u)^2}{o - u} \right]$$

und

$$s = d \left[ \frac{k - u}{o - u} - 0,0001100 \frac{(k - u)^2}{o - u} - 0,00000635 \frac{(k - u)^3}{o - u} \right].$$

In der mehrerwähnten »Anleitung« werden fünf Tafeln mitgetheilt. Die drei ersten<sup>1)</sup> lassen die drei Terme der ersten Formel auffinden, die zwei letzten die mit dem Minuszeichen versehenen Correctionsglieder der zweiten Formel.

Diese Tafeln sind natürlich nur für Instrumente von ganz bestimmten Dimensionen brauchbar.

Nach der Meinung ihres Verfassers leiden jene zwei Formeln nur an der Ungenauigkeit, welche davon herrührt, daß man Sinus und Cosinus der kleinen vorkommenden Winkel in Reihen entwickelt und die höheren Glieder weggelassen hat und an der weiteren Ungenauigkeit, welche die Auswerthung der Winkel nach der zweiten Annäherungsformel mit sich führt. Abgesehen von den im Vorstehenden schon gemachten Bemerkungen über die Annäherungsformeln zur Berechnung der Verticalwinkel, leidet das Stampfer'sche Instrument und seine Theorie an einem viel wichtigeren Gebrechen, das meines Wissens bis jetzt unbemerkt, oder wenigstens unbesprochen geblieben ist.

Der bisherigen Theorie und ihrer Ableitung liegt die stillschweigend gemachte Annahme zu Grunde, die Absehlinie des Fernrohres drehe sich um einen festen Punkt C der ersten Figur. Allein ein Blick auf das Stampfer'sche Instrument (Fig. 2 Taf. IV) zeigt, daß gar kein Punkt der Absehlinie fest ist. A, die Drehaxe des Fernrohrs und damit der Drehpunkt der Absehlinie, liegt ein beträchtliches Stück außerhalb der Visirlinie; bei den Instrumenten, die ich kenne, liegt die Fernrohraxe beiläufig  $2\frac{1}{2}$  par. Zoll

1) Finden sich auch in Bauernfeld's Elementen der Vermessungskunde.

unter der Absehlilie. Dieser Umstand hat aber einen leicht zu erkennenden Einfluss.

Genau Theorie des Stampfer'schen Instrumentes.

Die verschiedenen Lagen der Absehlilie sind zwei Bedingungen unterworfen. Die Absehlilie bleibt erstens in einer constanten Entfernung von der Drehaxe des Fernrohres. Sey diese gleich  $r$ , so heisst dieß: die Absehlilie ist jeder Zeit Tangente an einer Kugel vom Halbmesser  $r$ , deren Mittelpunkt der Durchschnitt der Verticalebene durch die Absehlilie mit der Drehaxe des Fernrohres ist. Zweitens rückt, bei Veränderung der Lage der Absehlilie, ihr Durchschnittspunkt mit der verlängerten Richtung der Schraubenaxe um ebenso viel hinauf oder herunter, als die Schraube vor- oder zurückgedreht wird. Ich bezeichne mit  $d$ , wie früher, den Abstand der Durchschnittspunkte der Absehlilie in ihren zwei Lagen mit der Distanzlatte; es ist dieß die Entfernung der Mittelpunkte der zwei Zielscheiben. Mit  $\delta$  werde die entsprechende Verschiebung des Schraubenendes bezeichnet; es ist dieß (in der Längeneinheit ausgedrückt)  $o - u$ , die Differenz der Ablesung bei den zwei Einstellungen. Die Distanzlatte soll stets vertical gehalten werden, die Richtung der Schraube aber ist eine von der zufälligen Aufstellung des Instrumentes abhängige. Um keine unnöthige Verwicklung zu haben, will ich annehmen diese Richtung liege mit der Axe der Distanzlatte in derselben Verticalebene, wofür man jedoch keinerlei Garantie hat. Dann bezeichne  $\alpha$  den spitzen Winkel zwischen der Verticalen und der Schraubenrichtung. Derselbe variirt von Aufstellung zu Aufstellung. Es sey  $e$  die Entfernung der Latte von der Drehaxe  $C$  (der Fig. 3, Taf. IV) des Fernrohres;  $e$  ist dann die durch den Distanzmesser zu findende Horizontalentfernung  $CN$ . Ferner bezeichne  $s$  die Länge der Normalen von der Drehaxe nach der Schraube, d. h.  $Cn$ . Da zur Vereinfachung angenommen wurde, die Richtung der Schraube sey mit jener der Distanzlatte stets in einer Ebene enthalten, so berührt

die Abschlinie einen Kreis vom Halbmesser  $r$ , nicht mehr wie im allgemeinen Falle eine Kugel. Die genaue Theorie des Stampfer'schen Instrumentes in seiner gegenwärtigen Gestalt und nach seinem gegenwärtigen Gebrauche, fällt dann mit der Lösung folgender geometrischer Aufgabe zusammen:

*„Es sollen die Beziehungen ermittelt werden zwischen den, vom Mittelpunkt  $C$  eines mit dem Halbmesser  $r$  gezogenen Kreises an gezählten Entfernungen  $e$  und  $\varepsilon$  zweier Geraden  $LL'$  (Distanzlatte) und  $SS'$  (Schraube) und zwischen den Abschnitten  $d$  und  $\delta$ , welche zwei Tangenten an den genannten Kreis auf den Geraden  $LL'$  und  $SS'$  hervorbringen.“*

Die Aufgabe, wie sie hiermit ausgesprochen wurde, ist noch nicht vollständig bestimmt. Zur Determination gehört noch die Lage einer der Tangenten; diese wird durch den Abstand ihres Schnittpunktes mit einer der Geraden gegen den Fußpunkt der Normalen aus  $C$  auf diese Gerade bedingt. Eine der Gröfse  $z$  oder  $\zeta$  mufs noch gegeben werden. Ich wähle  $z$ , die verticale Höhe des Mittelpunktes der unteren Zielscheibe über der Horizontalen der Drehaxe  $C$ , weil diese Gröfse jene ist, welche bei der Anwendung des Apparates als Nivellirinstrument, ermittelt werden soll.

Behufs der Lösung der Aufgabe nehme ich  $C$  als Anfangspunkt der rechtwinkligen Coordinatenachsen und lasse die Horizontale dieses Punktes in der Ebene der Figur die  $X$ -Axe seyn; die  $Y$ -Axe zähle ich positiv nach oben.

Die Gleichung der Geraden  $LL'$  ist:  $x = e$

Die Gleichung der Geraden  $SS'$   $x \sin \alpha + y \cos \alpha = \varepsilon$

Die Gleichung des Kreises  $x^2 + y^2 = r^2$

Die Coordinaten von  $B_1$  sind  $e$  und  $z$

Die Coordinaten von  $B_2$  sind  $e$  und  $z + d$ .

Es berechnen sich sonach die Coordinaten  $x_1, y_1$  des Berührungspunktes  $b_1$  der Tangente aus  $B_1$  und die Coordinaten  $x_2, y_2$  des Berührungspunktes  $b_2$  der aus  $B_2$  an den Kreis gezogenen Tangente zu:

$$x_1 = \frac{er^2 \pm zr\sqrt{z^2 + e^2 - r^2}}{e^2 + z^2}; \quad y_1 = \frac{xr^2 \pm zr\sqrt{z^2 + e^2 - r^2}}{e^2 + z^2}.$$

$$x_2 = \frac{er^2 \pm (z+d)r\sqrt{(z+d)^2 + e^2 - r^2}}{e^2 + (z+d)^2};$$

$$y_2 = \frac{(z+d)r^2 \pm ex\sqrt{(z+d)^2 + e^2 - r^2}}{e^2 + (z+d)^2}.$$

Mit Hülfe dieser Werthe findet man die Coordinaten  
 $\xi_1, \eta_1$  des Schnittpunktes  $\beta_1$  auf  $SS'$   
 $\xi_2, \eta_2$  des Schnittpunktes  $\beta_2$  auf  $SS'$   
 gegeben durch:

$$\xi_1 = \frac{r^2 \cos \alpha - \varepsilon y_1}{x_1 \cos \alpha - y_1 \sin \alpha}, \quad \eta_1 = \frac{r^2 \sin \alpha - \varepsilon x_1}{x_1 \cos \alpha - y_1 \sin \alpha}$$

$$\xi_2 = \frac{r^2 \cos \alpha - \varepsilon y_2}{x_2 \cos \alpha - y_2 \sin \alpha}, \quad \eta_2 = \frac{r^2 \sin \alpha - \varepsilon x_2}{x_2 \cos \alpha - y_2 \sin \alpha}.$$

In diese Formeln sind die schwerfälligen Ausdrücke für  $x_1, y_1$  und  $x_2, y_2$  einzusetzen, wodurch dieselben Function von  $d, r$  und  $z$  werden. Endlich berechnet sich dann

$$\delta = \sqrt{(\xi_1 - \xi_2)^2 + (\eta_1 - \eta_2)^2}.$$

Wie man sieht ist die Abhängigkeit der einzelnen Größen von einander eine sehr verwickelte. Es wäre eine unnütze Mühe die Substitutionen auszuführen; eine bemerkenswerthe Zusammenziehung der Formel kann nicht möglich seyn. Nicht unerwähnt will ich lassen, daß in den Ausdrücken Größen vorkommen, zu deren Messung das Stampfer'sche Instrument keine Mittel bietet.

Die Verwicklung der Formel verschwindet, wenn man die Messungen so einrichtet, daß:

- 1)  $r = 0$  wird, d. h. die Umdrehaxe des Fernrohrs durch einen Punkt der Absehlinie geht;
- 2)  $\alpha = 0$  wird, d. h. die Schraube und die Distanzlatte streng parallel werden.

#### Verbesserung des Instrumentes und des Meßverfahrens.

An ein besseres, zum Messen kleiner Verticalwinkel, horizontaler Entfernungen und Höhenunterschiede bestimmtes Instrument, sind folgende zwei Hauptanforderungen zu stellen:



- 1.) Die Drehung des Fernrohres muß genau um einen Punkt der Absehlinie stattfinden;
- 2.) die Mikrometerschraube muß genau vertical gestellt werden können.

Hinsichtlich der ersten Anforderung ergibt sich der optische Mittelpunkt des Objectivs als der tauglichste Punkt der Absehlinie, durch welchen die Drehaxe des Fernrohres zu gehen hat. Denn einmal hat dieser Punkt und nur dieser, die Eigenschaft, bei jeder beliebigen Verstellung des Fadenkreuzes, der Absehlinie anzugehören; zum anderen ist er der äußerste Punkt des Fernrohres und die jedenfalls nahe am Ocularende angreifende Schraube wirkt dann auf den möglichst langen Hebelarm, wodurch bei gegebener Feinheit der Schraube die Empfindlichkeit des Instrumentes die größtmögliche wird, indem einer gegebenen Verrückung des Schraubenendes der kleinstmögliche Winkel in der Drehung der Absehlinie entspricht. Drittens ist der optische Mittelpunkt des Objectivs jener Punkt der Absehlinie, welcher vom Mechaniker am leichtesten aufgefunden wird. Bei der gebräuchlichen Form der Objective kann unbedenklich der physische Mittelpunkt dieses Glases für den vorliegenden Zweck als optischer Mittelpunkt genommen werden.

Die Erfüllung der zweiten Hauptanforderung an das Instrument, *Verticalstellung der Schraube*, wird dadurch ermöglicht, daß man die Mikrometerschraube und ihre Mutter in gewöhnlicher Weise mit einem Dreifuße verbindet, der ziemlich feine Stellschrauben besitzt. Mittels dieser kann der Mikrometerschraube die verticale Stellung gegeben werden. Um sehen zu können ob dieselbe erreicht sey, ist an der Mikrometerschraube eine Libelle anzubringen, deren Axe normal gegen die Axe der Mikrometerschraubenspindel steht. Spielt die Libelle ein, so steht die Schraube vertical.

Als weitere Anforderung an das Instrument bezeichne ich eine horizontale Lage der Drehaxe des Fernrohrs, wenn die Mikrometerschraube vertical steht. Es wird also ver-

langt, daß diese Axe normal gegen die Richtung der Schraubenspindel verlaufe, ein Begehren, das ein geschickter Mechaniker leicht befriedigen kann. Diese Lage der Drehaxe wird deshalb gewünscht, damit die Absehlinie des Fernrohrs (die man nach bekannter Methode normal gegen die Umdrehungsaxe des Fernrohres einrichtet) beim Bewegen der Mikrometerschraube eine Verticalebene beschreibe.

Ferner soll der Nullpunkt der Theilung, an welcher die Zahl der Umdrehungen der Mikrometerschraube abgelesen wird, an jener Stelle liegen, für welche die Absehlinie genau normal zur Schraubenrichtung ist.

Natürlich muß man das Fernrohr mit grober und feiner Einstellung in horizontalem Sinne drehen können, um dann mittelst der Mikrometerschraube jede beliebig gelegene Verticalebene von der Absehlinie beschreiben zu lassen. Es ist nicht unbedingt nothwendig, daß die Axe der Mikrometerschraube parallel der geometrischen Axe des Dreifusses sey; vertical stellen kann man sie ja doch, nur geht dann freilich beim Drehen von einem in das andere Azimut die Verticalstellung verloren.

Ein Blick auf die Fig. 4 Taf. IV, welche eine schematische Darstellung der Hauptbestandtheile des Instrumentes seyn soll, wird die ganze Einrichtung klar verständlich machen.

In dem Dreifusse *D* mit drei Stellschrauben *V*, ist der Zapfen *Z* mit grober und feiner Bewegung drehbar. Am Zapfen *Z* ist der Träger *TT* befestigt. Dieser geht am einen Ende gabelförmig in die Höhe und zwischen den, in die Gabel *G* eingesetzten Schraubenspitzen *A* ist das Fernrohr *F*, an der Stelle, wo sein Objectiv sitzt, gepackt. Die Gerade, welche die Schraubenspitzen *A* verbindet, ist die Umdrehungsaxe des Fernrohrs und soll durch den optischen Mittelpunkt des Objectivs gehen. Am andern Ende des Trägers *TT* sitzt die Mutter *M* der Mikrometerschraube. Diese selbst ist durch *SS* dargestellt. Sie drückt mit ihrem Kopfe an das Fernrohr, nahe an dessen Ocularende *O* und trägt unten, normal gegen die Richtung der Schraubenspin-

**deluxe, die Libelle L.** Zwischen dem Schraubenkopfe und dem Fernrohre sitzt ein Stahlstück, das rechtwinklig umgebogen, parallel der Schraube herabgeht, *PP*. Dieses hat bei *N* im Träger *TT* eine Führung, bewegt sich mit der Schraube auf und ab, trägt eine Theilung, die genau der Schraubenganghöhe entspricht, und vor einer auf *N* befindlichen Marke vorübergleitet, so daß man an ihr erkennen kann, wie viel ganze Umdrehungen die Schraube gemacht hat. Die Theile einer Umdrehung werden an dem Kreise *K*, der mit der Schraube fest verbunden ist und auf dem der an *PP* befestigte Zeiger *Z* stets schleift, abgelesen.

#### Gebrauch und Theorie des abgeänderten Instrumentes.

Beim Gebrauche des Instrumentes ist vor allen Dingen *die Mikrometerschraube vertical zu stellen.*

Bei dem Stampfer'schen Instrumente ist die Aufstellung eine beliebige und es erscheint sonach der Gebrauch des abgeänderten Instrumentes etwas umständlicher. Jedoch ist das Instrument dazu bestimmt, von einem und demselben Punkte aus viele Entfernungen und Höhenunterschiede zu messen, wozu eine einmalige Richtigstellung genügt. Diese selbst ist zudem kein so schwieriges und zeitraubendes Geschäft und außerdem muß bei dem ursprünglichen Instrumente für jede einzelne Messung einmal die Absehlinie horizontal gestellt werden, um die Correctionsglieder der Stampfer'schen Formeln berechnen zu können.

Für die Messung der Verticalwinkel sind die zwei Signale anzuvisiren und die Ablesungen an der Scale der Schraube zu machen; für die Entfernungs- und Höhenunterschiedsmessung ist der Mittelpunkt der oberen und der Mittelpunkt der unteren Zielscheibe, der auf dem entfernten Punkte vertical gehaltenen Latte anzuvisiren und die Ablesungen sind zu machen.

Ich denke, vom richtigen Nullpunkt der Theilung an, die Theile nach abwärts positiv, nach aufwärts negativ gezählt. Diefs entspricht der Annahme, daß die Höhenwinkel positiv, die Tiefenwinkel negativ werden sollen und die

**Winkel** mit zwei schiefen Schenkeln negativ, wenn beide Schenkel abwärts gerichtet sind, positiv aber, wenn beide aufwärts oder einer aufwärts, der andere abwärts geht.

Es ist einfacher die Theorie des abgeänderten und vereinfachten Instrumentes frisch zu entwickeln, als die allgemeinen, früher aufgestellten Formeln zu benützen. Ich ziehe die nachfolgende Darstellung einer nahegelegenen, eleganteren vor.

#### A. Winkelmessung.

1) Die Winkel haben einen horizontalen Schenkel Fig. 5 Taf. IV.

Die Ablesung der Schraube beim Anvisiren des außerhalb der Horizontalen gelegenen Signales sey  $[+a]$ , beziehungsweise  $[-b]$ .

Es ist

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \alpha &= \frac{a}{l}, & \operatorname{tg} \beta &= \frac{b}{l} \\ &= \frac{[+a]}{l}, & &= - \frac{[-b]}{l} \end{aligned}$$

2) Beide Winkelschenkel sind gegen den Horizont geneigt.

Erster Fall Fig. 6 Taf. IV.

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \varphi &= \operatorname{tg}(\beta - \alpha) = \frac{\operatorname{tg} \beta - \operatorname{tg} \alpha}{1 + \operatorname{tg} \beta \operatorname{tg} \alpha} = \frac{\frac{b}{l} - \frac{a}{l}}{1 + \frac{ba}{l^2}} = \frac{b - a}{l^2 + ba} \cdot l \\ &= \frac{[+b] - [+a]}{l^2 + [+b] \cdot [+a]} \cdot l \end{aligned}$$

Zweiter Fall Fig. 7 Taf. IV.

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \varphi &= \operatorname{tg}(\beta - \alpha) = \frac{\frac{b}{l} - \frac{a}{l}}{1 + \frac{ba}{l^2}} = \frac{b - a}{l^2 + ba} \cdot l \\ &= - \frac{[-b] - [-a]}{l^2 + [-b] \cdot [-a]} \cdot l. \end{aligned}$$

Dritter Fall Fig. 8 Taf. IV.

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \varphi &= \operatorname{tg}(\beta + \alpha) = \frac{\operatorname{tg} \beta + \operatorname{tg} \alpha}{1 - \operatorname{tg} \beta \operatorname{tg} \alpha} = \frac{\frac{b}{l} + \frac{a}{l}}{1 - \frac{ba}{l^2}} = \frac{b + a}{l^2 - ba} \cdot l \\ &= \frac{[+b] - [-a]}{l^2 + [+b] \cdot [-a]} \cdot l. \end{aligned}$$

Wie man sieht, entspricht eine und dieselbe Formel allen möglichen Fällen. Die Regel läßt sich in Worten so ausdrücken:

»Die Tangente des gesuchten Winkels ist gleich dem Product der Differenz der Ablesungen und einer Constanten  $l$ , dividirt durch das um das Product der Ablesungen vermehrte Quadrat jener Constanten. Die Ablesungen sind mit ihren algebraischen Zeichen zu nehmen.«

Macht man zum Minuenden der vorkommenden Differenz, bei gleichem Zeichen der Ablesungen, die absolut größte und bei verschiedenen Zeichen, die positive Able- sung, so erhalten die Winkel die Vorzeichen, wie zu Anfang dieses Abschnittes bemerkt wurde.

Der Fall 1) ist in der allgemeinen Regel enthalten; für diesen Fall ist die eine Ablesung Null.

Die Formel enthält eine Constante. Deren Bedeutung ist der Abstand der Schraube von der Drehaxe des Fernrohres, gemessen in Höhen des Schraubenganges. Da die Formeln ganz genau sind, so werden beliebig viele, gute Messungen gekannter Winkel den Werth von  $l$  berechnen und identisch finden lassen.

#### B. Messung von Entfernungen und Höhenunterschieden.

Die Entfernung wird von der Drehaxe des Fernrohres an gerechnet, diese ist also bei Aufstellung des Instrumentes vertical über den fraglichen Punkt zu bringen. Der Höhenunterschied bezieht sich auf die Horizontalebene durch die Drehaxe des Fernrohres.

Auf dem entfernten Punkte  $N$  wird die Distanzlatte vertical gehalten. Der Abstand der Mittelpunkte der zwei Zielscheiben von einander sey  $d$ , die Höhe des Mittelpunktes der unteren Zielscheibe über dem Fusse der Latte sey  $h$ . Man visirt, nachdem die Mikrometerschraube vertical gestellt ist, die Mittelpunkte der oberen und der unteren Zielscheibe successive an und macht die entsprechenden Ablesungen  $o$  und  $u$  an der Schraube.

In den folgenden Figuren ist  $M$  die Drehaxe des Fernrohrs,  $N$  der entfernte Punkt.  $e$  ist die gesuchte Horizontalf Entfernung,  $z$  der gesuchte Höhenunterschied. Der Einfluss der Strahlenbrechung und der Erdkrümmung wird, als hier zu unbedeutend, nicht berücksichtigt.

Drei Fälle sind möglich.

Erster Fall Fig. 9 Taf. IV.

Es ist

$$e \operatorname{tg} \varphi = z + h + d$$

$$e \operatorname{tg} \psi = z + h$$

Hieraus folgt:

$$\left\{ \begin{aligned} e &= \frac{d}{\operatorname{tg} \varphi - \operatorname{tg} \psi} = \frac{d}{\frac{o}{l} - \frac{u}{l}} = \frac{d}{o - u} \cdot l \\ e &= \frac{d}{[+o] - [+u]} \cdot l \end{aligned} \right.$$

ferner:

$$\left\{ \begin{aligned} z &= \frac{d}{o - u} \cdot l \cdot \frac{u}{l} - h = \frac{d}{o - u} \cdot u - h \\ z &= \frac{d}{[+o] - [+u]} \cdot [+u] - h \end{aligned} \right.$$

Da  $o > u$  so ergibt sich  $e$  positiv. Ebenso wird  $z$  hier, wo  $N$  höher als  $M$  liegt, positiv.

Zweiter Fall Fig. 10 Taf. IV.

Es ist

$$e \operatorname{tg} \varphi = z - h - d$$

$$e \operatorname{tg} \psi = z - h$$

Hieraus:

$$\left\{ \begin{aligned} e &= \frac{-d}{\operatorname{tg} \varphi - \operatorname{tg} \psi} = -\frac{d}{\frac{o}{l} - \frac{u}{l}} = -\frac{d}{o - u} \cdot l \\ e &= \frac{d}{[-o] - [-u]} \cdot l \end{aligned} \right.$$

ferner:

$$\left\{ \begin{aligned} z &= -\frac{d}{o - u} \cdot l \cdot \frac{u}{l} + h = -\frac{d}{o - u} \cdot u + h \\ z &= -\left( \frac{d}{[-o] - [-u]} \cdot [-u] - h \right). \end{aligned} \right.$$

Da hier dem Absolutwerthe nach  $o < u$ , so wird  $e$  positiv, hingegen ist hier, wo  $N$  tiefer liegt als  $M$ , der Höhenunterschied  $z$  negativ.

Dritter Fall Fig. 11 Taf. IV.

Es ist

$$e \operatorname{tg} \varphi = -z + h + d$$

$$e \operatorname{tg} \psi = z - h$$

Hieraus:

$$\left\{ \begin{aligned} e &= \frac{d}{\operatorname{tg} \varphi + \operatorname{tg} \psi} = \frac{d}{\frac{o}{l} + \frac{u}{l}} = \frac{d}{o + u} \cdot l \\ e &= \frac{d}{[+o] - [-u]} \cdot l \end{aligned} \right.$$

ferner

$$\left\{ \begin{aligned} z &= \frac{d}{o + u} \cdot l \cdot \frac{u}{l} + h = \frac{d}{o + u} \cdot u + h \\ z &= - \left( \frac{d}{[+o] - [-u]} \cdot [-u] - h \right) \end{aligned} \right.$$

Man sieht  $e$  ist stets positiv und der Höhenunterschied  $z$  wird hier, wo  $N$  tiefer als  $M$  liegt, negativ.

Die Formel also, nach welcher man aus den Messungsergebnissen Entfernung und Höhenunterschied zu berechnen hat, ist in allen Fällen dieselbe. Die Regel lässt sich in Worten so ausdrücken:

• Um die Horizontalentfernung zu finden, dividire man das Product aus einer Constante  $l$  und dem Abstände der Zielscheiben von einander durch die Differenz der Ablesungen beim Anvisiren der oberen und der unteren Zielscheibe. Die Ablesungen sind mit ihren algebraischen Vorzeichen zu nehmen.

• Um den Höhenunterschied zu finden, dividire man das Product aus dem Abstände der Zielscheiben und der Ablesung beim Anvisiren der unteren Zielscheibe, durch die Differenz der Ablesungen beim Anvisiren der oberen und der unteren Zielscheibe und ziehe vom Resultate die Höhe der unteren Zielscheibe über dem Fusse der Latte ab. Die Ablesungen sind mit ihren algebraischen Vorzeichen zu nehmen.

Der Ausdruck für die Entfernung enthält als Factor die Constante  $l$  des Instrumentes, deren Bedeutung schon erkannt ist. Da der Ausdruck ganz genau ist, so müssen gleich gut, nach der beschriebenen Methode, ausgeführte Messungen, verschiedener, bekannter Entfernungen den Werth der Constanten übereinstimmend finden lassen.

Der Ausdruck für den Höhenunterschied ist ganz frei von jeder Constanten des Instrumentes.

Beim Gebrauche des Instrumentes als Distanzmesser ist es ganz einerlei ob der Nullpunkt der Theilung die oben besprochene richtige Lage habe oder nicht, da nur die Differenz der Ablesungen in der Formel für  $e$  vorkommt, also die Absolutwerthe derselben ohne Einfluss sind. Hingegen würde eine unrichtige Lage des Nullpunktes das Ergebniss von Höhenunterschiedsmessungen unrichtig ausfallen lassen, da in der Formel für  $z$  neben der Differenz der Ablesungen, auch noch die eine Ablesung allein vorkommt.

Die Formeln sind ganz genau, keine bloße Annäherungsformeln. Trotzdem sind sie, verglichen mit den schwerfälligen und dazu noch ungenauen und unrichtigen Stammer'schen Formeln von einer bemerkenswerthen Einfachheit. Sie sind so einfach, dass es wohl ganz überflüssig erscheint Tabellen zur leichteren Berechnung zu entwerfen.

#### Erweiterung des Instrumentes.

Für den Gebrauch des Instrumentes ist es sehr angenehm, wenn die Axe der Mikrometerschraube parallel der Axe des Dreifusszapfens verläuft. Denn alsdann folgt aus der verticalen Stellung der Schraube auch die verticale Lage der Dreifussaxe und wird nur um letztere eine Drehung, behufs Ueberführung der Absehlinie in eine andere Verticalebene vorgenommen, so bleibt die Schraube stets vertical, was bei mangelndem Parallelismus der zwei in Rede stehenden geometrischen Axen nicht der Fall wäre. Ist die gestellte Anforderung erfüllt, so genügt die Verticalstellung der Dreifussaxe. Um diese zu erkennen, ist



normal zur besagten Axe am Fernrohrträger *TT* (Fig. 4 Taf. IV) noch eine Libelle angebracht.

Steht nun die Schraube auf ihrem richtig gelegenen Nullpunkt, d. h. läuft die Absehlinie normal gegen die Schraube, so geht das Absehen horizontal und das Instrument ist zum Nivelliren nach der gewöhnlichen Weise brauchbar. Um das Einstellen der Absehlinie des Fernrohres normal zur Dreifussaxe leichter und sicherer zu machen, kann man das Fernrohr der Wirkung der Schraube entziehen. Nabe an der Stelle, wo der Schraubenkopf das Fernrohr trifft, ist ein Ring um dieses gelegt, der in eine Gabel ausläuft, welche zwischen sich den eigentlichen Fernrohrträger *TT* (Fig. 4) faßt; diese Gabel ist nöthig zur sicheren Führung des Fernrohres bei seiner Drehung um die Axe *A*. Will man nun das Instrument als gewöhnliche Nivellirvorrichtung gebrauchen, so schiebt man eine kleine Stahlbrücke *B* vor, welche an einer gewissen Stelle die Gabel sperrt. Auf dem Träger *TT* ist ein Stift *J* befestigt, der vertical hervorsteht, gerade mitten in der Gabel. So lange die Brücke nicht vorgeschoben ist, kann man das Fernrohr am Ocularende mittelst der Schraube beliebig tief senken. Ist aber die Brücke in die Gabel eingeschoben, so ist die Senkung des Rohres eine begrenzte. Die Brücke schlägt auf den eben genannten Stift auf und das Fernrohr liegt nun auf und kann nicht tiefer gehen. Dreht man die Mikrometerschraube noch weiter herab, so folgt ihr das Fernrohr nicht mehr. Eine zufällige Berührung und kleine Drehung der Schraube wird alsdann die Lage des Fernrohres nicht mehr ändern. Hat man aber die Länge des hervorragenden Stiftes richtig gewählt, so muß die Absehlinie des Fernrohres, dann, wenn dasselbe mittelst der Brücke aufsitzt, senkrecht zur Dreifussaxe verlaufen, also der Nullstellung der Schraube entsprechen.

Beschreibung des vollständigen Instrumentes.

Fig. 12 Taf. IV stellt das vollständige Instrument in perspectivischer Ansicht dar. *D* ist der Dreifuss mit dem

Stellschrauben *V*. *TT* der an dem Zapfen des Dreifusses befestigte Träger des Fernrohres *F*, welches am Objectivende zwischen den Spitzen der Schrauben *A* befestigt ist, die selbst in der Gabel *G*, in welche der Träger *TT* endigt, sitzen. *AA* ist die Umdrehungsaxe des Fernrohres. Am andern Ende des Trägers *TT* ist die Mutter *M* der Mikrometerschraube befestigt und zwar ist, zur besseren Führung der Schraube die Mutter aus den zwei Stücken *M*, *M'* bestehend. *SS* ist die Mikrometerschraube; ihr Kopf drückt gegen den dachförmig abgeschrägten, stählernen Zwischenheil *D'*, der senkrecht zu der Stange *PP* steht, welche parallel der Schraube ist, ihre Führung in den Stücken *N*, *N'*, die mit der Mutter zusammenhängen, hat und mit der Schraube auf- und abgleitet. Auf dieser Stange *PP* ist eine Theilung auf Silber eingelegt und an der einen Mutterplatte, nämlich bei *N*, ist der Index zum Ablesen der Theilung angebracht. Die Theilung läßt die ganzen Umdrehungen der Schraube ablesen. An der Schraube sitzt dann noch der Kreis *K*, der an seinem Umfange 50 gleiche Theile hat. An der Stange *PP* ist ein Zeiger *Z* befestigt, welcher auf dem Kreise, der ja ebenfalls mit der Schraubenspindel steigt und sinkt, schleift und das Mittel bietet den Bruchtheil einer Schraubenumdrehung abzulesen. Hundertel sind ganz bequem zu schätzen. Löst man die Befestigungsschraube *C*, so läßt sich der Kreis drehen, und dieß wird benützt, um den Nullpunkt seiner Theilung richtig zu legen. An der Schraube sitzt noch die Libelle *L*, die mittelst der Correcturschraube *X* normal gegen die Richtung der Schraubenspindel gestellt werden kann und der Knopf *U*, mit welchem die Schraube gedreht wird. Am Fernrohr ist eine Stahlplatte *P'* befestigt, gegen welche der dachförmige Zwischenheil *D'* durch die Schraube angedrückt wird. *G'* ist die, mittelst des Ringes *R* an dem Fernrohr befestigte Gabel, welche den Träger *T* zwischen ihren Zinken fassend, für die gute Führung des Fernrohres Sorge trägt. Die starke Stahlfeder *E*, die an *G* befestigt ist, und die Gabel *G'* und damit das Fernrohr *F* herabzudrücken strebt, bewirkt,

dafs das Fernrohr mit der Platte  $P'$  stets fest auf den Zwischentheil  $D'$  und dieser auf den Schraubenkopf drückt und dafs also bei auf- und absteigender Bewegung des Schraubenkopfes, das Ocularende des Fernrohres der Bewegung folgt.  $H$  ist die Hemmschraube für die grobe Azimutalbewegung,  $H'$  die Schraube für die feinere Horizontaleinstellung.  $Q$  ist ein Gegengewicht gegen die Mikrometerschraube mit ihren schweren Anhängen.

Die Mutter der Mikrometerschraube und somit diese selbst, sind durch drei Befestigungsschrauben mit dem Träger  $TT$  verbunden. Diese muß der Mechaniker richtig anziehen, um die Lage der Schraube parallel zur Dreifußaxe zu machen.  $L'$  ist die Libelle senkrecht zur Dreifußaxe und  $X'$  ihre Correcturschraube. Die Brücke, welche unter die Vorsprünge  $pp$  der Gabel  $G'$  geschoben wird und dann auf den Stift  $J$  aufschlägt, wenn das Fernrohr weit genug (bis zum Nullpunkt der Theilung) herabgelassen wird und das Instrument zum Nivelliren nach gewöhnlicher Methode benutzt werden soll, ist in Figur 12 nicht sichtbar. Der Stift  $J$  kann, da er aus einer Schraube besteht, um die Lage der Absehlinie senkrecht zur Dreifußaxe zu berichtigen, etwas erhöht oder gesenkt werden.

Das Instrument wird auf ein Scheibenstativ gestellt und mittelst einer Federbrücke festgehalten, die über die Stange  $Y$  geschoben und gegen den unteren Theil des Stativkopfes mit einer Flügelschraube geprefst wird.

#### Prüfung und Berichtigung des Instrumentes.

Man beginne mit der *Untersuchung und Richtigstellung der zwei Libellen*. Zuerst nehme man die Libelle  $L'$  in Angriff und bringe sie, mit Hülfe der Correcturschraube  $X'$ , auf bekannte Weise in die zur Dreifußaxe normale Lage. Alsdann thue man das Gleiche für die Libelle  $L$  der Schraube. Dabei ist aber zu bemerken, dafs es nicht möglich zu seyn scheint, einer Schraube jenen höchsten Grad der Vollendung zu geben, dafs eine sehr empfindliche Libelle bei jeder beliebigen Drehung der Schraube einspiele. Man wird

sich aus diesem Grunde mit einer nicht allzu empfindlichen Libelle an der Schraube begnügen müssen; diese kann dann bei Drehung um  $180^\circ$  oder um beliebige andere Winkel ständig einspielen. Sind beide Libellen normal zu den entsprechenden Richtungen, so ergibt sich am Schlusse des Berichtigungs- und Prüfungsverfahrens schon von selbst, ob die *Richtungen der Schraube und der Dreifussaxe parallel* sind, oder nicht. Spielen beide berichtigte Libellen gleichzeitig ein und zwar bei beliebiger Drehung des Fernrohres im Horizont und bei beliebiger Drehung der Schraube, so ist der Parallelismus vorhanden, weil dann beide Richtungen vertical sind. Ist der Parallelismus nicht vorhanden, dann müssen die drei Befestigungsschraubchen benützt werden, wie schon erwähnt wurde.

Man berichtige nun die *Lage des Fadenkreuzes*. Durch passende Handhabung der Dreifusschrauben *V* und der kleinen Correcturschrauben des Fadenkreuzes kann man es dahin bringen, daß die Absehlinie, beim Auf- und Abkippen des Fernrohres (mittels der Mikrometerschraube) stets an einem aufgehängten Lothe herstreift, also eine Verticalebene beschreibt, daß folglich die Absehlinie normal zur Umdrehaxe und diese selbst horizontal steht.

Die *Umdrehaxe AA* soll normal gegen die Richtung der Schraube und der Dreifussaxe stehen. Ist die bei der vorgenannten Prüfung angestrebte Stellung des Instrumentes erreicht, daß nämlich die Absehlinie beim Kippen eine Verticalebene beschreibt, so ist die eben erwähnte Forderung erfüllt, wenn gleichzeitig die zwei Libellen einspielen, Anderenfalls muß die eine Schraubenspitze *A* erhöht werden, was durch passendes Anziehen und Nachlassen der vier Befestigungsschrauben, mittelst welcher die Gabel *G* mit dem Träger *TT* verbunden ist, nöthigenfalls durch Unterlegen eines dünnen Metallblättchens unter die eine Seite erreicht wird.

Im Allgemeinen wird es nach einer solchen Aenderung nöthig werden, auch die vorhergegangene Berichtigung des

Fadenkreuzes zu wiederholen. Uebrigens wird aus einer guten mechanischen Werkstätte das Instrument nur mit Erfüllung der in Rede stehenden Bedingung hervorgehen und bei starker Befestigung später eine Aenderung nicht eintreten.

Nun kann man sich zur Prüfung der richtigen Lage des *Nullpunktes* der Theilung wenden und der richtigen Stellung des *Stiftes J* auf dem, beim Gebrauche des Instrumentes zum Nivelliren nach dem gewöhnlichen Verfahren, die Brücke *B* aufsitzen soll. Man schlage in zwei, ein paar Hundert Fuß von einander entfernten Punkten, *M* und *N* Pfähle ein; stelle das Instrument über *M*, so daß die Schraube vertical steht. Man drehe die Mikrometerschraube so weit, bis der wahrscheinlich richtige Nullpunkt der Theilung mit dem Index zusammentrifft. Man lese durch das Fernrohr an einer Nivellirlatte mit deutlicher Theilung, welche vertical über dem Punkte *N* gehalten wird, die Höhe ab und messe dann die Höhe der Umdrehaxe des Fernrohrs über dem Pfahle *M* direct; die Differenz der zwei gemessenen Höhen giebt den rohen Höhenunterschied der zwei Punkte *M* und *N*. Ohne nun die Mikrometerschraube zu berühren, bringe man das Instrument über *N* und wiederhole die Messung. Ergiebt sich genau derselbe Höhenunterschied zwischen *M* und *N*, wie im ersten, von *M* aus angestellten, Versuche, so ist die Lage der Absehlinie, bei verticaler Stellung der Schraube, horizontal; der Index der Theilung also auf dem wahren Nullpunkt stehend. Zeigen die zwei Messungsergebnisse einen Unterschied, so ist bekanntlich das arithmetische Mittel der zwei gefundenen Niveaudifferenzen der genau richtige Höhenunterschied. Ist dieser bekannt, so weiß man, welche Ablesung an der Nivellirlatte (bei bekannter Höhe der Fernrohraxe über dem Punkte *N*) auf *M* stattfinden muß; man hat also das Fernrohr mittelst der Mikrometerschraube nur so weit zu drehen, bis sich jene Ablesung ergiebt. Dann soll der Index der Theilung auf Null stehen. Wie man den Nullpunkt der Kreistheilung an der Schraube be-

richtigen kann, ist schon erwähnt. Um einen ganzen Theilstrich wird jener der Haupttheilung wohl nicht falsch seyn. Man kann ohne besondere Unbequemlichkeit auf die Berichtigung des Nullpunktes verzichten. Bei Anwendung des Instrumentes als Distanzmesser hat die Lage des Nullpunkts, wie schon bemerkt, keinen Einfluss; beim Nivelliren ist der eine Factor der Formel, die Ablesung  $u$  nach der bekannten Unrichtigkeit des Nullpunktes zu corrigiren, bei der Bildung der Differenz  $o - u$  kann man aber die rohen Ablesungswerthe beibehalten. Ist die wahre Lage des Nullpunktes einmal bekannt, so corrigirt sich nun damit leicht die Stellung des Stiftes  $J$ , den man aber auch direct, genau nach der angegebenen Methode, berichtigen kann.

Wie eine *Prüfung der Theilung*, wenn sie für nothwendig befunden wird, anzustellen ist, bedarf keiner Ausführung.

**Genauigkeit der mit dem abgeänderten Instrumente ausgeführten Messungen der Entfernung und des Höhenunterschiedes.**

Aus folgenden Ursachen können die Messungen fehlerhaft werden:

1. Der Abstand  $d$  der Mittelpunkte der Zielscheiben ist ungenau bekannt. Der Einfluss eines Irrthums in diesem Werthe ist leicht zu übersehen; übrigens kann man sich gegen einen solchen Irrthum sehr wohl schützen. Das Gleiche gilt für die etwaige Unrichtigkeit von  $h$ , dem Abstände der unteren Zielscheibe über dem Fusse der Latte.

2. Die Distanzlatte wird nicht vertical gehalten. Ist der Gehülfe nicht sehr geübt, so befestige man einen Senkel an der Latte und dann wird keine sehr merklich ungenaue Aufstellung vorkommen. Die nähere Untersuchung des Einflusses der schiefen Stellung übergehe ich aus diesem Grunde und weil sie für das vorliegende Instrument nichts charakteristisches hat, sondern genau mit der bei jedem andern, nach ähnlichen Principien gebauten Distanzmesser

oder bei jedem andern Nivellirinstrument anzustellenden übereinstimmt.

3. Die Umdrehungsaxe des Fernrohres geht nicht ganz genau durch den optischen Mittelpunkt des Objectivs. Die vollständige Untersuchung des Einflusses dieser Fehlerquelle ist außerordentlich weitläufig und hat nicht das diesem Aufwande entsprechende Interesse. Der Mechaniker kann *sehr* genau die Umdrehungsaxe durch einen Punkt der Absehlinie legen.

4. Die Einstellung des Fernrohres auf die Absehlzeichen und die Ablesung des Standes der Mikrometerschraube sind nicht genau. Beide Ursachen vereint, bewirken, daß die zwei Ablesungen  $o$  und  $u$  mit einem mittleren Fehler behaftet sind, welchen ich für beide Ablesungen als gleich annehmen und mit  $f$  bezeichnen will. Nach den Principien der Theorie der kleinsten Quadrate ist dann der mittlere Fehler in dem Werthe von  $e$ :

$$\delta e = f \sqrt{\left(\frac{\partial e}{\partial o}\right)^2 + \left(\frac{\partial e}{\partial u}\right)^2}$$

und der mittlere Fehler in dem gefundenen Höhenunterschiede  $z$  ist

$$\delta z = f \sqrt{\left(\frac{\partial z}{\partial o}\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial u}\right)^2}.$$

Mit Hülfe der so einfachen Ausdrücke für  $e$  und  $z$  berechnen sich sehr leicht:

$$\begin{aligned} \delta e &= \frac{f \cdot dl}{(o - u)^2} \cdot \sqrt{2} \\ &= f \cdot e^2 \frac{\sqrt{2}}{dl} \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} \delta z &= \frac{f \cdot d}{(o - u)^2} \cdot \sqrt{2u^2 + (o - u)^2} \\ &= f \cdot e^2 \frac{\sqrt{2u^2 + (o - u)^2}}{d^2}. \end{aligned}$$

Der mittlere Fehler, den man wegen ungenauer Ablesung des Schraubenstandes mit dem Distanzmesser begeht, ist also unter sonst gleichen Umständen dem Quadrate der

Entfernung direct und dem Abstände der Zielscheiben von einander verkehrt proportional. Der mittlere Fehler im Ergebniss des Nivellirens mit dem Instrumente ist dem Quadrate der Entfernung direct und dem Abstände der Zielscheiben verkehrt proportional, ausserdem aber auch noch in einer nicht ganz einfachen Weise von dem Absolutwerthe der Ablesungen abhängig, also von der Steigung des Terrains und der Höhe der Zielscheibe über dem Fusse der Latte.

Meine praktische Erfahrung mit dem Instrumente ist weitaus noch nicht genügend um etwas zuverlässiges über den mittleren Fehler der Einstellungen zu sagen. Aus einer gröfseren Zahl von Beobachtungen, welche unter ungünstigen Verhältnissen (am 24. November 1865 und den folgenden Tagen und dann am 26. Februar 1866, bei kaltem, aber hellem, jedoch auch windigem Wetter) auf verschiedenem Terrain angestellt wurden, theile ich nachstehend die äufsersten Abweichungen wiederholter Einstellungen mit. Es war die Latte nach jedem Paare Einstellungen auf andere Punkte getragen worden, die zusammengehörigen Einstellungen sind zeitlich weit getrennt von einander und finden sich auf verschiedenen Seiten des Taschenbuchs verzeichnet. Ausserdem mufste hin und wieder, um die Libellen spielen zu machen, Hand an die Stellschrauben gelegt werden. Der Index von  $F$  bedeutet die Entfernung in hessischen Fussen ( $\frac{1}{4}$  Meter).

	$\Delta u$	$\Delta o$
$F_{100}$	0,20	0,14
$F_{400}$	0,16	0,10
$F_{700}$	0,16	0,06
$F_{800}$	0,05	0,10
$F_{1200}$	0,09	0,05
$F_{1500}$	0,08	0,19

Man mufs erwarten, dafs die Einstellungen auf die obere Zielscheibe weniger sicher sind, als auf die untere, da bei jenen der Einflufs nicht verticaler und schwankender Haltung der Latte sich geltend machen wird, den für



die Einstellung auf die untere Zielscheibe unmerklich ist. Dieser Einfluss ist natürlich auch gröfser dann, wenn die Latte nahe am Beobachter steht, als wenn sie weit entfernt ist, weil kleine Schwankungen aus gröfser Ferne nicht mehr bemerkbar sind. Die vorstehend mitgetheilten Zahlen entsprechen nicht in genügender Weise der Erwartung, weil sie eben aus zu wenigen Versuchen abgeleitet sind und diese selbst unter ungünstigen Verhältnissen angestellt wurden. Immerhin kann man überzeugt seyn, dafs in der nachfolgenden Rechnung die mittleren Einstellungsfehler, zu grofs und nicht zu klein angenommen sind, also auch die berechneten mittleren Messungsfehler gröfser sind als die wirklichen. Die Rechnung ist für mein specielles Instrument geführt, bei welchem die Constante  $l$  nach den vorläufigen Bestimmungen 1082,22 ist. Die Entfernung  $d$  der Zielscheiben von einander ist zu 9 Fufs angenommen, wie diefs auch meistens bei meinen praktischen Versuchen der Fall war. Ich habe den mittleren Einstellungsfehler, der Kürze halber, für die beiden Zielscheiben gleich genommen.

Entfernung in Fussen	Angenommener mittlerer Einstellungsfehler	Berechneter mittlerer Fehler der Entfernung	
		in Fussen	in Procenten
100'	0,05	0,073	0,073
400	0,03	0,374	0,094
800	0,02	1,858	0,232
1200	0,02	4,182	0,349
1500	0,02	6,534	0,436

Stampfer nimmt an, der mittlere Fehler der Einstellung mit seinem Instrumente betrage höchstens 0,002, und sey bei wiederholten Einstellungen durch einen nur etwas geübten Beobachter kaum gröfser als 0,001<sup>1)</sup>. Er berechnet die Fehler unter der Annahme von 0,003 als mittlerem Einstellungsfehler. Bauernfeind erachtet nach seinen Messungen 0,005 für passender<sup>2)</sup>. Es ist möglich, dafs

1) Anleit. z. Niv. S. 86.

2) Elemente der Vermessungskunde S. 306.

unter sonst günstigeren äusseren Verhältnissen und bei grösserer persönlicher Vertrautheit mit dem Instrumente, auch für meinen Distanzmesser der mittlere Einstellungsfehler nicht grösser ist. Man ist sogar berechtigt diefs zu glauben, da das Instrument etwas grössere Dimensionen hat und an Genauigkeit der Arbeit nichts zu wünschen übrig läßt. Dann würden natürlich die mittleren Messungsfehler viel geringer ausfallen; nämlich

Mittlerer Fehler der Entfernung unter der Annahme eines Einstellungsfehlers von 0,005 Schraubengang.

0,007 Proc. bei 100' Entfernung

0,016    »    »    400    »

0,058    »    »    800    »

0,087    »    »    1200    »

0,109    »    »    1500    »

Für die Kettenmessung rechnet Stampfer, wohl etwas zu hoch, 0,1 Proc. Fehler; es würde, bei den zuletzt gemachten Annahmen, die Kettenmessung (bis zu 1500' Entfernung) weniger genau seyn, als die mit dem Distanzmesser ausgeführte. Einstweilen halte ich diese Behauptung für mein Instrument und *a fortiori* für das Stampfer'sche für illusorisch.

Ich habe auch den mittleren Fehler im gefundenen Höhenunterschiede berechnet, wenn man als mittlere Ableungsfehler die vorhin angenommenen (zu grossen) oder den von Bauernfeind für das Stampfer'sche Instrument gefundenen zu Grunde legt. Dazu habe ich einige von mir ausgeführte Messungen benutzt, deren Daten in der nachfolgenden Tabelle verzeichnet sind. *d* war wieder = 9 Fufs.

Entfernung in Fussen	Ablesungen	Angenom- mener mitt- lerer Ein- stellungs- fehler	$\delta z$ be- rechnet	Angenom- mener mitt- lerer Ein- stellungs- fehler	$\delta z$ be- rechnet
1300	$\left\{ \begin{array}{l} o = + 7,44 \\ u = + 0,95 \end{array} \right.$	$f = 0,02$	0,02842	$f = 0,005$	0,00711
800	$\left\{ \begin{array}{l} o = - 6,08 \\ u = - 18,26 \end{array} \right.$	$f = 0,02$	0,03467	$f = 0,005$	0,00867
800	$\left\{ \begin{array}{l} o = + 10,78 \\ u = - 1,41 \end{array} \right.$	$f = 0,02$	0,01331	$f = 0,005$	0,00333
400	$\left\{ \begin{array}{l} o = + 17,28 \\ u = - 7,06 \end{array} \right.$	$f = 0,03$	0,00909	$f = 0,005$	0,00152
100	$\left\{ \begin{array}{l} o = + 58,21 \\ u = - 39,26 \end{array} \right.$	$f = 0,05$	0,60119	$f = 0,005$	0,06012

Auch hier habe ich denselben mittleren Ablesefehler beim Anvisiren der oberen und der unteren Zielscheibe angenommen. Die zwei auf verschiedenem Terrain vorgenommenen Nivellirungen auf 800 Fufs Entfernung, zeigen den Einfluß der Absolutwerthe der Ablesungen. Die berechneten Fehler sind außerordentlich klein und bleiben auch noch klein, selbst wenn die Einstellungen viel weniger genau sind, als hier angenommen wird.

5. Die Mikrometerschraube steht nicht genau vertical. Da die Entfernung sowohl als der Höhenunterschied von der Drehaxe des Fernrohres an gezählt werden, so denke ich mir bei Untersuchung des Einflusses der Schiefstellung der Schraube auf die Meßsergebnisse, das Instrument aus der richtigen in die ungenaue Stellung um die feststehende Fernrohraxe  $C$  gedreht. Zur Vermeidung unnöthiger Weitläufigkeit nehme ich an, auch bei der unrichtigen Stellung der Schraube sey sie mit der Latte noch in derselben Verticalebene und weiche von der Verticalen um einen Winkel  $\alpha$  ab. In der Fig. 13 Taf. IV stellt  $C$  die Umdrehungsaxe des Fernrohres dar.  $NS$  ist die richtige und  $N'S'$  die ungenaue Verticalstellung der Schraube. Man sieht, bei richtiger Stellung ist der Nullpunkt bei  $N$  und die Ablesungen an der Schraube sind  $o$  und  $u$ . Die Absehliesen nach der Zielscheibe ändern sich nicht, wenn man das In-

strument um  $C$  gedreht denkt; aber der Nullpunkt der Theilung kommt nun nach  $N'$  und die Ablesungen werden  $o$  und  $u'$ . Während die richtigen Werthe sind:

$$e = \frac{dl}{o - u} \quad z = \frac{d}{o - u} \cdot u - h,$$

sind die ungenauen

$$e' = \frac{dl}{o' - u'} \quad z' = \frac{d}{o' - u'} \cdot u' - h$$

und hiernach die Fehler der Messungen:

$$\Delta e = dl \left( \frac{1}{o' - u'} - \frac{1}{o - u} \right) \text{ und } \Delta z = d \left( \frac{u'}{o' - u'} - \frac{u}{o - u} \right).$$

Nun ist, wenn  $\varphi$  und  $\psi$  die Neigungen der Absehlinie gegen den Horizont bedeuten und  $l$  wie immer den Abstand der Schraube von der Fernrohraxe:

$$\begin{aligned} o &= l \operatorname{tg} \varphi & u &= l \operatorname{tg} \psi \\ o' &= l \operatorname{tg}(\varphi - \alpha) & u' &= l \operatorname{tg}(\psi - \alpha). \end{aligned}$$

Hiermit berechnen sich die gesuchten Fehler und nach einigen Reductionen findet man:

$$\begin{aligned} \Delta e &= \frac{d \sin \alpha}{o - u} \left[ \frac{ou - l^2}{l} \sin \alpha + (o + u) \cos \alpha \right] \\ &= \frac{e}{l} \sin \alpha \cdot \left[ \frac{ou - l^2}{l} \sin \alpha + (o + u) \cos \alpha \right] \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} \Delta e &= \frac{d \sin \alpha}{o - u} \left[ \frac{ou - l^2}{l} \sin \alpha + (o + u) \cos \alpha \right] } \right\}$$

und

$$\begin{aligned} \Delta z &= \frac{d \sin \alpha}{o - u} \left[ \frac{ou - l^2}{l} \cos \alpha - (o + u) \sin \alpha \right] \\ &= \frac{e}{l} \sin \alpha \cdot \left[ \frac{ou - l^2}{l} \cos \alpha - (o + u) \sin \alpha \right] \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} \Delta z &= \frac{d \sin \alpha}{o - u} \left[ \frac{ou - l^2}{l} \cos \alpha - (o + u) \sin \alpha \right] } \right\}.$$

Die durch die Schiefstellung der Schraube entstehenden Ungenauigkeiten sind also nur der ersten Potenz der Entfernung direct proportional. Sie sind proportional dem Sinus der Abweichung von der Verticalebene, hängen aber auch noch in anderer Weise von diesem Winkel und von dem Absolutwerthe der Ablesungen, also von der Neigung des Terrains und der Höhe der Zielscheiben über dem Fusse der Latte ab.

In dem Werthe von  $\Delta e$  ist im Allgemeinen der zweite Term in der Klammer der wichtigere, denn er ist mit  $\cos \alpha$ , welcher nahezu gleich 1 ist, multiplicirt, während der erste Term  $\sin \alpha$ , d. h. eine sehr kleine Zahl zum Factor hat.

Umgekehrt ist es für  $\Delta z$ . Die Summe  $o + u$  verschwindet, wenn die Horizontale durch die Drehaxe des Fernrohrs gerade mitten zwischen die zwei Zielscheiben fällt. In diesem Falle wird  $\Delta e$  so klein als es werden kann, während diese Stellung der Zielscheiben nicht den gleich günstigen Einfluß für die Genauigkeit des Nivellirens hat.

Da  $l$  gegen  $o$  und gegen  $u$  immer sehr groß ist, so wird der Einfluß der Absolutwerthe von  $o$  und  $u$  auf  $\Delta e$  und auf  $\Delta z$  nicht so bedeutend, als es auf den ersten Blick scheinen könnte, wie die folgende Tabelle lehrt, zu deren Berechnung die schon einmal verwertheten Beobachtungen gedient haben.

Entfernung Fusse	Ablesungen	Neigung der Schraube gegen die Verticale	Fehler in der Entfernung in Fussen	Fehler im Höhen- unterschiede in Fussen
1500	$\left\{ \begin{array}{l} o = + 7,44 \\ u = + 0,95 \end{array} \right.$	$\alpha = 1'$ = 5 = 10 = 20	$\Delta e = - 0,0002$ = - 0,0465 = - 0,1184	$\Delta z = - 0,0707$ = - 2,182 = - 4,363 = - 8,726
800	$\left\{ \begin{array}{l} o = + 10,78 \\ u = - 1,41 \end{array} \right.$	$\alpha = 1'$ = 5 = 10 = 20	$\Delta e = - 0,0012$ = - 0,0269 = - 0,0674	$\Delta z = - 0,0377$ = - 1,1636 = - 2,3276 = - 4,6539
800	$\left\{ \begin{array}{l} o = - 6,08 \\ u = - 18,26 \end{array} \right.$	$\alpha = 1'$ = 5 = 10 = 20	$\Delta e = + 0,0245$ = + 0,0456 = + 0,0776	$\Delta z = - 0,0377$ = - 1,1635 = - 2,3270 = - 4,6543
400	$\left\{ \begin{array}{l} o = + 17,28 \\ u = - 7,06 \end{array} \right.$	$\alpha = 1'$ = 5 = 10 = 20	$\Delta e = - 0,0063$ = - 0,0144 = - 0,0355	$\Delta z = - 0,0188$ = - 0,5818 = - 1,1636 = - 2,3278
100	$\left\{ \begin{array}{l} o = + 58,21 \\ u = - 39,26 \end{array} \right.$	$\alpha = 1'$ = 5 = 10 = 20	$\Delta e = - 0,0027$ = - 0,0059 = - 0,0136	$\Delta z = - 0,0047$ = - 0,1457 = - 0,2914 = - 0,5828

Man erkennt aus dieser Tabelle, daß recht merkliche Abweichungen der Stellung der Mikrometerschraube von der Verticalen, auf die Entfernungsmessung nur einen gänzlich vernachlässigbaren Einfluß ausüben. Hingegen werden durch die schiefe Stellung der Schraube, wenn die Abweichung von der Verticalen einige Minuten beträgt, die Fehler in der Höhe des fernen Punktes über der Horizontalen der Fernrohraxe, selbst bei kleiner Länge der Station, so außerordentlich groß, daß die Resultate, ihrer absoluten Aussage nach, vollständig unbrauchbar sind. Allein die zwei berechneten Versuche für die gleiche Distanz 800' und durchaus verschiedene Neigung des Terrains und Höhe der Zielscheiben über dem Fusse der Latte (also mit total verschiedenen Absolutwerthen der Ablesungen) zeigen, daß selbst bei sehr schiefer Stellung der Schraube die Fehler vom selben Zeichen und sehr nahezu von gleicher Größe sind. Will man also den Höhenunterschied zweier gleich oder *sehr* nahezu gleich weit vom Instrumente entfernter Punkte messen, so werden selbst bei sehr schiefer Stellung der Schraube die Resultate noch *sehr* befriedigend. Es tritt hier ähnliches ein, wie beim Nivelliren aus der Mitte nach der gewöhnlichen Methode mit nicht horizontaler Stellung der Absehlinie, wenn dieselbe bei beiden Messungen, in derselben Weise und um gleich viel von der Horizontalen abweicht. Will man die Höhenunterschiede ungleich entfernter Punkte ermitteln, so kann gar nie zu viel Sorgfalt auf die genaue Verticalstellung der Mikrometerschraube verwendet werden. Bis auf eine Minute sollte man die Verticalstellung sicher erreichen.

6. Der Nullpunkt der Theilung an der Schraube liegt nicht richtig. Es ist schon bemerkt, daß für die Distanzmessung die unrichtige Lage des Nullpunkts ohne Einfluß ist, da in der Formel für  $e$  nur die *Differenz* der Ablesungen vorkommt. Ist der Fehler in der Lage des Nullpunktes  $= c$  (Collimationsfehler), so wird der in dem Werthe von  $z$  entstehende Fehler:

$$\delta z = \frac{d \cdot c}{o - u}$$

$$= \frac{e}{l} \cdot c,$$

d. h. einfach proportional der Entfernung und ferner proportional dem Verhältniß des Collimationsfehlers gegen die Constante ( $l$ ) des Instrumentes.

#### Einige Bemerkungen über Praktisches.

Ein Instrument, welches ausschließlich für den Gebrauch des practischen Feldmessers bestimmt ist, hat andere Bedingungen zu erfüllen, als eines, das zu Unterrichtszwecken dienen soll. Während das erstere leicht verschickbar, möglichst einfach und unveränderlich seyn soll, ist für einen Lehrapparat die Erfüllung dieser Forderungen nicht so wichtig. Das praktische Instrument soll möglichst wenige Correcturvorrichtungen haben, da die richtige Abgleichung durch einen geschickten und zuverlässigen Mechaniker unter gleichzeitigem scharfem Anziehen der Befestigungsschrauben, meist genauer seyn wird, als sie von dem gewöhnlichen Geometer gemacht wird, namentlich aber viel dauerhafter ist, als wenn die Berichtigung mittelst der leicht drehbaren und verrückbaren Correcturschrauben gemacht wird, mag nun eine zweite Schraube denselben entgegenwirken, oder gar eine Feder. Die im ersten Falle erzielte geringere Wandelbarkeit ist aber für den praktischen Beobachter von hohem Werthe, da ihm das so sehr zeitraubende Prüfen und Berichtigen der Instrumente meist erspart wird. Freilich wird der Zeitgewinn oft genug auf Kosten der Genauigkeit der Messungen erzielt.

An einem Lehrapparate sollen sich so viel Correcturen und Veränderungen anbringen lassen, als nur möglich, damit der Lernende Gelegenheit habe den Einfluss eines *jeden* Umstandes praktisch zu studiren. Die Abweichungen von der richtigen Stellung sollen merklich und dadurch die schädlichen Wirkungen auf die Genauigkeit der Messungen recht auffallend werden können, die Correcturen also

innerhalb weiter Gränzen möglich seyn. Ich glaube den wesentlichsten Unterschied zwischen praktischen und zu Lehrzwecken dienenden Instrumenten eben darin zu finden, daß für die ersteren die einzelnen Theile so sehr als möglich unverrückbar gegen einander und die unumgänglichen Correcturen nur im engsten Spielraum statthaft seyen, für die Lehrapparate aber so viel Aenderungen, als nur möglich, leicht und in merklichem Grade bewerkstelligt werden können.

Mein ausgeführtes Instrument trägt aus verschiedenen Gründen den Charakter eines Lehrapparates an sich. Ich will die Hauptpunkte kurz andeuten, in welchen eine Aenderung einzutreten hat, um es zu einem wesentlich praktischen zu machen.

Die Dimensionen meines Apparates sind unnöthig groß, namentlich aber die Libellen von übertriebener Empfindlichkeit. Dieß kam zufällig so, indem der Mechaniker, den ich um baldigste Ausführung anging, gerade nur sehr feine Libellen vorräthig hatte und einige Constructionstheile, welche dann die Dimensionen der übrigen bestimmten. Durch eine merkliche Verkleinerung wird, wie ich glaube, der Apparat keinen wesentlichen seiner Vorzüge einbüßen.

Einer der Hauptpunkte der Theorie war die Anbringung einer Libelle an der Mikrometerschraube. An den rein für praktische Zwecke bestimmten Instrumenten wird man sie, glaube ich, weglassen dürfen und' damit viele Vereinfachung in der Construction erzielen. Allein *wesentlich* ist, daß für den allervollkommensten Parallelismus der Mikrometerschraube mit der Dreifußaxe Sorge getragen wird. Für das Distanzmessen allein ist freilich die Schiefstellung der Schraube nicht sehr nachtheilig, im höchsten Grade aber für die Genauigkeit des Nivellirens, wenn nicht gerade nur die Höhenunterschiede zwischen gleich weit vom Instrumente entfernten Punkten genommen werden. Das Instrument findet als Nivellirinstrument seine nützlichste Verwendung, wenn es sich um Nivellirung ganzer Flächen, nicht bloß einer Linie, wenn es sich um Aufsuchung der



Horizontalcurven und dergleichen méhr handelt. Gerade dann aber müssen sehr verschieden entfernte Punkte mit einander verglichen werden, und die allergeaueste Verticalstellung der Mikrometerschraube wird nothwendig. Eine genaue Parallelstellung der Schraube mit der Dreifußsaxe, wie sie sich als dringendes Bedürfnis herausgestellt hat, scheint mir der Mechaniker nur dadurch erzielen zu können, daß er wenigstens vorübergehend eine Libelle an der Mikrometerschraube befestigt, wie sie am theoretischen Instrumente bleibend angebracht wird. Natürlich muß bei den Instrumenten ohne Libelle an der Schraube, die Befestigung dieser (beziehungsweise ihrer Mutter) am Fernrohrträger die aller unverrückbarste seyn, und da sie zugleich eine sehr genaue seyn soll, so ist dem Mechaniker eine schwierige Aufgabe gestellt.

Einige weitere Abänderungen um das Instrument vorwiegend »praktisch« zu machen, könnten noch angegeben werden. Doch bleibt das füglich den Mechanikern anheimgestellt.

Mein Instrument ist in vorzüglichster Ausführung aus der rühmlich bekannten Werkstätte von .C. Staudinger u. Comp. hervorgegangen.

Die wichtigsten Ergebnisse meiner bisherigen Beschäftigung mit dem Instrumente sind im vorigen Abschnitt mitgetheilt. Ich konnte, wie schon erwähnt, erst sehr wenig Zeit zu Messungen mit demselben verwenden und habe sogar noch nicht die Constante mit der äußersten Genauigkeit bestimmt. Ich hoffe im Sommer Gelegenheit zu finden mich mit dem Instrumente vertraut zu machen. Sollte mir dabei noch Bemerkenswerthes auffallen, oder eine *wesentliche* Berichtigung des Werthes der Constanten nöthig werden, so will ich mir erlauben kurze Mittheilung davon zu machen.

Gießen, den 6. März 1866.

---

**IV. Ueber die Bestimmung der Wärmeleitungs-  
fähigkeit dünner Metallstäbe;  
von W. Dumas in Berlin.**

---

Im 114. Bande der Annalen hat Hr. Ångström eine Methode zur Bestimmung der absoluten Wärmeleitungsfähigkeit von Metallstäben auseinandergesetzt, welche im Wesentlichen darin besteht, daß man den zu untersuchenden Stab an einem Ende einer periodischen Erwärmung und Abkühlung unterwirft, und an zwei anderen Punkten in solchen Zeitintervallen die Temperatur beobachtet, daß man dieselbe in eine nach den Sinus und Cosinus der Vielfachen der Zeit fortschreitende Reihe entwickeln kann. Die Coëfficienten dieser Reihen geben mittelst einfacher Formeln den Quotienten der gesuchten GröÙe und der auf die Volumeneinheit bezogenen specifischen Wärme. Hinsichtlich der Zahlenresultate, welche Hr. Ångström nach dieser an sich absolut richtigen Methode für zwei Stäbe aus Kupfer und Eisen abgeleitet hat, habe ich in den »Fortschritten der Physik im Jahre 1861« einige Bemerkungen gemacht, aus welchen mir zu folgen schien, daß sie den ihnen beigelegten Grad der Zuverlässigkeit bei Weitem nicht besitzen. Diese Bemerkungen hat Hr. Ångström als nur auf Mißverständniß beruhend ansehen zu müssen geglaubt und im 123. Bande der Annalen in einem »Nachtrage« mich über meine Irrthümer aufzuklären gesucht. Unmittelbar nach dem Erscheinen desselben hatte ich die in den folgenden Blättern mitzutheilenden Rechnungen ausgeführt, welche zeigen, daß ich auch nach der mir gewordenen Belehrung an meinen Behauptungen festhalten kann. Die schließliche Redaction habe ich in Folge eines zufälligen Umstandes unterlassen und erst wieder aufgenommen, als ich vor Kurzem aufgefordert wurde über den genannten Nachtrag in dem jetzt im Druck befindlichen Jahrgange der »Fortschritte usw.« zu berichten.

Da es in diesem an Raum zu den erforderlichen Ausführungen fehlt, so sehe ich mich genöthigt, noch jetzt an diesem Orte meine Vertheidigung zu veröffentlichen, welche zwar spät, aber nicht zu spät kommt, in sofern Hr. Ångström keine der von ihm ausgesprochenen Behauptungen bisher modificirt hat. Ich bemerke noch, daß nicht alle in dem Nachtrage enthaltenen Aufstellungen, welche einer Berichtigung bedürfen, im Folgenden besprochen sind, und daß das Nichterwähnen nicht als stillschweigende Billigung aufgefaßt werden darf.

### §. 1.

#### Einfluß der Länge der Stäbe.

Auf die Bemerkung, daß es im vorliegenden Falle nicht erlaubt sey, die Glieder unberücksichtigt zu lassen, welche von dem Temperatur-Überschuß des von der Wärmequelle entfernten Stabendes über die Umgebung herrühren, entgegnet Hr. Ångström, daß es immer erlaubt sey, Glieder wegzulassen, welche auf das Resultat der Rechnung keinen Einfluß haben. Diefs habe ich nie bezweifelt; ich meine aber, daß eine Untersuchung der GröÙe der fraglichen Glieder dieser Vernachlässigung vorangehen muß, auch daß es nicht genügt mit Hrn. Ångström zu sagen: »Man kann die GröÙe der Amplituden am Ende des Stabes bestimmen und sodann mit dieser Amplitude zurückgehen zu den Beobachtungspunkten usw.«<sup>1)</sup>. Hätte Hr. Ångström diels gethan und das Resultat genügend gefunden, so würde ich daran Nichts auszusetzen gehabt haben, obgleich die Methode, wenn ich den etwas unbestimmten Ausdruck richtig verstehe, nicht strenge seyn würde. Aber in der Abhandlung im 114. Bande der Annalen findet sich nicht die leiseste Andeutung davon, nicht ein Wort über die Lage der Beobachtungspunkte, sondern nur die Angabe, daß die Länge der Stäbe 57<sup>cm</sup> betragen habe, die Dicke 2,375<sup>cm</sup>. Da diels Verhältniß mir nicht ausreichend schien, um ohne nähere Betrachtung die erwähnten Glieder

1) Bd. 123, S. 634.

weglassen zu dürfen, so wählte ich zu einer ungefähren Bestimmung der Gröfse dieser Glieder diejenige Beobachtungsreihe, mittelst welcher Hr. Ångström durch Beobachtung stationärer Temperaturen nach der alten Methode das relative Leitungsvermögen der beiden gebrauchten Stäbe bestimmt hat. Für die auf den Kupferstab bezüglichen Zahlen berechnete ich nach der Methode der kleinsten Quadrate, ohne übrigens für eine so kleine Anzahl von Beobachtungen diese Methode empfehlen zu wollen, die Constanten der Formel

$$u = Ae^{-gx} + Be^{+gx}$$

und fand

$$g = 0,0168389$$

$$A = 23,25850$$

$$B = 1,92122$$

Mit diesen Werthen berechnete ich folgendes Täfelchen:

$x$	$Ae^{-gx}$	$Be^{+gx}$	$u$		Diff.	$\frac{A}{B}e^{-2gx}$
			ber.	beob.		
0	23,258	1,921	25,180	25,18	— 0,00033	12,1
5	21,380	2,090	23,470	23,48	— 0,00963	10,2
10	19,654	2,274	21,928	21,90	+ 0,02759	8,6
15	18,067	2,473	20,540	20,57	— 0,02974	7,3
20	16,608	2,691	19,299	19,28	+ 0,01865	6,2
25	15,267	2,927	18,194	18,20	— 0,00608	5,2

Summe der Fehler-Quadrate = 0,002123

Aus den Zahlen der letzten Spalte, welche das Verhältniß der beiden Glieder von  $u$  angeben, folgt, daß an keinem der 6 Beobachtungspunkte das kleinere Glied gegen das grössere vernachlässigt werden darf. Auch hat Hr. Ångström gar nicht das Gesetz der geometrischen Reihe auf die beobachteten Zahlen angewandt und muß also wohl am Ende des Stabes einen Temperatur-Ueberschuß wahrgenommen haben.

Sollte nun bei den Beobachtungen veränderlicher Temperaturen das Verhältniß beider Glieder viel günstiger gewesen seyn, als bei den Beobachtungen der stationären

Temperatur-Vertheilung in *denselben* Stäben? Oder sollte Hr. Ångström bei den letzteren Beobachtungen andere Beobachtungspunkte gewählt oder die Stäbe verkürzt haben, um nicht die einfachere Formel

$$u = A e^{-\varepsilon x}$$

anwenden zu können? Gewiss waren diese Annahmen sehr unwahrscheinlich, und ich durfte daher von den fraglichen Gliedern sagen, daß die Statthaftigkeit ihres Weglassens durchaus nicht ersichtlich sey.

Ich will mich aber jetzt nicht damit begnügen die Entstehung und die Berechtigung meines Zweifels nachgewiesen zu haben, sondern werde bei der neuen Methode selbst den Einfluß der weggelassenen Glieder auf das Resultat bestimmen. Sey zu dem Ende nach den Bezeichnungen von Poisson im 9. Kap. der *Théorie mathématique de la Chaleur*,  $\omega$  die Fläche,  $\varepsilon$  der Umfang des Querschnitts des Stabes,  $k$  die innere,  $p$  die äußere Leitungsfähigkeit,  $c$  die specifische Wärme bezüglich der Einheit des Volumens,  $x$  die Entfernung eines Punktes von dem erwärmten Stabende,  $u$  die Temperatur dieses Punktes zur Zeit  $t$  und  $\zeta$  die Temperatur der Umgebung. Dann ist die Differentialgleichung der Wärmebewegung

$$c \omega \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \omega k \frac{\partial u}{\partial x} \right) - \varepsilon p (u - \zeta) \quad . \quad . \quad (1);$$

und, wenn  $x$ ,  $t$ ,  $u$  allein veränderlich sind,  $\zeta = 0$  genommen wird,

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{k}{c} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{\varepsilon p}{\omega c} u \quad . \quad . \quad . \quad (1*).$$

An dem Ende  $x = 0$  ist die Temperatur eine gegebene periodische Function der Zeit, also wenn  $\tau$  die Dauer der Periode ist,

$$u = A_0 + 2A_1 \sin\left(\frac{2\pi t}{\tau} + \alpha_1\right) + 2A_2 \sin\left(\frac{4\pi t}{\tau} + \alpha_2\right) + \dots \quad (2),$$

ein Ausdruck, welcher auch für alle andern Werthe von  $x$  gelten muß, wenn man unter  $A_0$ ,  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $\dots$   $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\dots$  Functionen von  $x$  versteht, die sich für  $x = 0$  auf gege-

benen Werthe  $A_0^0, A_1^0, A_2^0, \dots, \alpha_1^0, \alpha_2^0, \dots$ , reduciren. Am andern Ende, für welches  $x = z$  sey, mag die Wärme frei ausstrahlen; dann findet dabelbst eine Bedingung

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \kappa u = 0 \text{ für } x = z. \quad (3)$$

statt, in welcher  $\kappa$  von der Natur der Endfläche abhängt. Ist das Emissionsvermögen dieser Fläche  $\rho p$ , so ist  $\kappa = \frac{\rho p}{k}$ , und es wird  $\rho$  eine Zahl seyn, welche z. B. nach den Versuchen von Leslie zwischen den Gränzen 8,3 . . . . 0,12 liegen kann. Ich werde zunächst  $\rho = 1$  setzen, d. h. Endfläche und Seitenfläche von gleicher Natur annehmen.

Aus (1\*) ergibt sich, dafs die Exponentialfunction  $e^{t\tau + x\xi}$  eine Lösung ist, wenn die willkürlichen Constanten  $\sigma$  und  $\xi$  der Gleichung

$$\tau = \frac{k}{c} \xi^2 - \frac{\epsilon p}{\omega c}$$

genügen; setzt man also nach (2)  $\frac{2n i \pi}{\tau}$  für  $\tau$  und  $\pm(\lambda_n + i \mu_n)$  für  $\xi$ , so mufs

$$\frac{2n i \pi}{\tau} = \frac{k}{c} (\lambda_n^2 - \mu_n^2 + 2\lambda_n \mu_n i) - \frac{\epsilon p}{\omega c}$$

seyn, welche Gleichung in zwei zerfällt,

$$\lambda_n^2 - \mu_n^2 = \frac{\epsilon p}{\omega k}, \quad 2\lambda_n \mu_n = \frac{2nc\pi}{k\tau} \quad (4).$$

Dafs man aus den durch Auflösung dieser Gleichungen sich ergebenden Werthen

$$\lambda_n = \sqrt{\left\{ \sqrt{\frac{\epsilon^2 p^2}{4\omega^2 k^2} + \frac{n^2 c^2 \pi^2}{k^2 \tau^2}} + \frac{\epsilon p}{2\omega k} \right\}},$$

$$\mu_n = \sqrt{\left\{ \sqrt{\frac{\epsilon^2 p^2}{4\omega^2 k^2} + \frac{n^2 c^2 \pi^2}{k^2 \tau^2}} - \frac{\epsilon p}{2\omega k} \right\}}$$

die zweite Gleichung bilden kann, ist Hrn. Ångström «ein durch seine Einfachheit merkwürdiges Resultat» (Ånn. Bd. 114, S. 517), und in der That, die Einfachheit ist nicht zu bezweifeln.

Für  $\lambda_0$  werde ich mit Poisson a. a. O.  $g$  schreiben,

so daß  $g = \sqrt{\frac{\varepsilon p}{\omega k}}$ . Nach dem eben Gefundenen ist dann die allgemeine Lösung von (1\*)

$$\left. \begin{aligned} u = & B_0 e^{-\varepsilon x} + 2 B_1 e^{-\lambda_1 x} \sin \left( \frac{2\pi t}{\tau} - \mu_1 x + \beta_1 \right) \\ & + 2 B_2 e^{-\lambda_2 x} \sin \left( \frac{4\pi t}{\tau} - \mu_2 x + \beta_2 \right) + \dots \\ & + C_0 e^{\varepsilon x} + 2 C_1 e^{\lambda_1 x} \sin \left( \frac{2\pi t}{\tau} + \mu_1 x + \gamma_1 \right) \\ & + 2 C_2 e^{\lambda_2 x} \sin \left( \frac{4\pi t}{\tau} + \mu_2 x + \gamma_2 \right) + \dots \end{aligned} \right\} \quad (5).$$

Die untere Reihe enthält die Glieder, deren Einfluß auf die Bestimmung von  $k$  zu untersuchen ist. Da Hr. Ångström zu dieser Bestimmung nur die zu  $n=1$  gehörigen Glieder benutzt hat, so werde ich fortan mich auf die Betrachtung dieser Glieder beschränken und den dann überflüssigen Index 1 weglassen; ferner ohne der Allgemeinheit zu schaden,  $A_1^0 = 1$  und  $\alpha_1^0 = 0$  annehmen, so daß für  $x=0$  die Bedingung  $u = 2 \sin \frac{2\pi t}{\tau}$  gelten soll. Aus dieser Annahme folgen die Gleichungen

$$\begin{aligned} B \sin \beta + C \sin \gamma &= 0, \\ B \cos \beta + C \cos \gamma &= 1. \end{aligned}$$

Die zur vollständigen Bestimmung von  $B, C, \beta, \gamma$  noch nöthigen zwei Gleichungen erhält man aus der Bedingung (3). Sie nehmen eine einfachere Form an, wenn man zwei Größen  $\eta, \vartheta$  durch die Gleichungen einführt,

$$\begin{aligned} \lambda - \kappa &= M \cos \eta, & \lambda + \kappa &= N \cos \vartheta, \\ \mu &= M \sin \eta, & \mu &= N \sin \vartheta. \end{aligned}$$

Man findet dann aus (3) die Gleichungen

$$\begin{aligned} B M e^{-\lambda z} \sin(\mu z - \beta - \eta) + C N e^{\lambda z} \sin(\mu z + \gamma + \vartheta) &= 0, \\ B M e^{-\lambda z} \cos(\mu z - \beta - \eta) - C N e^{\lambda z} \cos(\mu z + \gamma + \vartheta) &= 0. \end{aligned}$$

Hieraus ergibt sich sofort

$$\frac{C}{B} = \frac{M}{N} e^{-2\lambda z}, \quad 2\mu z + \gamma - \beta + \vartheta - \eta = 0,$$

oder wenn man

$$\left. \begin{aligned} \eta - \vartheta &= 2\psi, \quad \text{tang } 2\psi = \frac{2\pi\mu}{\lambda^2 + \mu^2 - \pi^2} \\ \log \frac{N}{M} &= 2\varphi, \quad \text{Tang } 2\varphi^1) = \frac{2\pi\lambda}{\lambda^2 + \mu^2 + \pi^2} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

setzt,

$$\frac{C}{B} = e^{-2\lambda z - 2\varphi}, \quad \beta - \gamma = 2\mu z - 2\psi.$$

Die weitere Bestimmung von  $B$ ,  $C$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  selbst ist, wie sich sogleich zeigen wird, für den gegenwärtigen Zweck überflüssig. Aus der Vergleichung von (5) und (2) ergibt sich nämlich

$$A \sin \alpha = B e^{-\lambda x} \sin(\beta - \mu x) + C e^{\lambda x} \sin(\gamma + \mu x),$$

$$A \cos \alpha = B e^{-\lambda x} \cos(\beta - \mu x) + C e^{\lambda x} \cos(\gamma + \mu x),$$

woraus man erhält

$$A^2 = B^2 e^{-2\lambda x} + 2BC \cos(\beta - \gamma - 2\mu x) + C^2 e^{2\lambda x},$$

$$\text{tang}(\alpha - \beta + \mu x) = - \frac{C e^{\lambda x} \sin(\beta - \gamma - 2\mu x)}{B e^{-\lambda x} + C e^{\lambda x} \cos(\beta - \gamma - 2\mu x)}.$$

Substituirt man die für  $\frac{C}{B}$  und  $\beta - \gamma$  gefundenen Werthe und bezeichnet zur Abkürzung

$$\left. \begin{aligned} \Phi(x) &= \frac{1}{2} \log \left\{ 1 + 2e^{-2\lambda(z-x)-2\varphi} \times \right. \\ &\quad \times \cos[2\mu(z-x) - 2\psi] + e^{-4\lambda(z-x)-4\varphi} \left. \right\} \\ \Psi(x) &= \text{arctg} \frac{e^{-2\lambda(z-x)-2\varphi} \sin[2\mu(z-x) - 2\psi]}{1 + e^{-2\lambda(z-x)-2\varphi} \cos[2\mu(z-x) - 2\psi]} \end{aligned} \right\} \quad (7),$$

so wird

$$\left. \begin{aligned} \log A &= \log B - \lambda x + \Phi(x), \\ \alpha &= \beta - \mu x - \Psi(x) \end{aligned} \right\} \quad (8).$$

Da die Methode des Hrn. Ångström darin besteht, die Differenzen von  $\log A$  und  $\alpha$  für zwei um  $10^{\text{cm}}$  (resp. 15 und 20) entfernte Punkte durch Beobachtung zu bestimmen und mit den so gefundenen Werthen

$$\lambda = \frac{1}{10} (\log A_{x-5} - \log A_{x+5}),$$

$$\mu = \frac{1}{10} (\alpha_{x-5} - \alpha_{x+5})$$

1) Die Zeichen  $\sin x$ ,  $\cos x$ ,  $\text{Tang } x$  bedeuten hier und später die Functionen  $\frac{e^x - e^{-x}}{2}$ ,  $\frac{e^x + e^{-x}}{2}$ ,  $\frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}}$ .

Das Zeichen  $\log$  soll stets den natürlichen Logarithmus bezeichnen.



nach der zweiten der Gleichungen (4)  $k$  zu berechnen, so sieht man, daß in der That die Kenntniss der additiven Constanten  $\log B$  und  $\beta$  unnöthig ist, und außerdem, daß die Differenzen von  $\Phi(x)$  und  $-\Psi(x)$  an den Beobachtungspunkten, welche mit  $10\lambda'$  und  $10\mu'$  bezeichnet werden mögen, die Correctionsglieder sind, deren Verhältniss zu  $\lambda$  und  $\mu$  untersucht werden muß.

Um zu numerischen Werthen zu gelangen, setze ich, wie schon bemerkt,  $z = 57$ ; ferner nach den Angaben von Hrn. Ångström (Bd. 114, S. 525)

$$\lambda = \frac{1}{10} \log 1,6046 = 0,04728$$

$$\mu = \frac{1}{10} \cdot 24^\circ 48',7 = 0,04330.$$

(Eigentlich wäre  $\lambda = 0,04729$  zu setzen, aber die Differenz ist zu unbedeutend, um die einmal berechneten Zahlen zu ändern). Nach (4) folgt hieraus

$$\frac{\varepsilon p}{\omega k} = \lambda^2 - \mu^2 = 0,000360.$$

Natürlicher wäre es freilich die von der Zeit unabhängigen Glieder der periodischen Reihen für  $u$  zur Auffindung von  $\frac{\varepsilon p}{\omega k}$  oder  $g^2$  zu benutzen; indessen gestatten dies die Angaben von Hrn. Ångström trotz ihrer scheinbaren Vollständigkeit nicht, indem über die Lage der Nullpunkte der benutzten Thermometer Nichts gesagt ist, und sowohl die Relationen zwischen den Werthen einzelner Scalentheile (S. 520), als auch die Zahlen der Tabellen (S. 522 bis 524) nachweisbar von Druck- oder Schreibfehlern nicht frei sind. Ich ziehe es daher vor, nur die Rechnungsergebnisse von Hrn. Ångström selbst zu benutzen.

Aus der Dicke der quadratischen Stäbe von  $23,75^{\text{mm}}$  folgt

$$\frac{\varepsilon}{\omega} = \frac{4}{2,375} = 1,684,$$

mithin wird

$$x = \frac{\varepsilon p}{\omega k} \cdot \frac{\omega}{\varepsilon} = 0,000214$$

$$2\varphi = \text{Tang } 2\varphi = 0,00491$$

$$2\psi = \text{tang } 2\psi = 0,00450 (= 0^\circ 15' 30'').$$

Die Kleinheit dieser Zahlen zeigt, daß die Vernachlässigung der GröÙe  $x$  keinen merklichen Fehler nach sich ziehen würde. Mit den so gefundenen Werthen habe ich folgende Tabelle berechnet:

$x$	$\phi(x)$	$10x'$	$\lambda':\lambda$	$\psi(x)$	$16x''$	$\mu':\mu$	$(1+\frac{\lambda'}{\lambda})(1+\frac{\mu'}{\mu})$
3,5	-0,00050	.. .. .	.. .. .	0° 21' 53"	.. .. .	.. .. .	.. .. .
5,5	-0,00504	+0,0129	+0,027	- 0 30 46	- 9° 11' 26"	- 0,008	1,019
13,5	-0,01340	+0,0213	+0,045	- 0 33 19	+ 0 13 22	+ 0,009	1,034
16,5	-0,02623	+0,0284	+0,060	- 0 17 24	+ 1 10 5	+ 0,047	1,110
23,5	-0,04185	+0,0423	+0,090	+ 0 36 46	+ 2 54 3	+ 0,117	1,218
28,5	-0,06876	+0,0025	+0,005	+ 2° 36' 39"	+ 5° 14' 32"	+ 0,211	1,217
33,5	-0,04431	-0,0792	-0,168	5° 51' 18"	+ 7° 20' 34"	+ 0,296	1,078
36,5	+0,01045	-0,1755	-0,371	+ 9 57 13	+ 7 11 59	+ 0,290	0,811
43,5	+0,13122	-0,3030	-0,641	+ 13 9 17	+ 2 44 13	+ 0,110	0,398
48,5	+0,31343	-0,4012	-0,848	+ 13 41 26	- 5 53 26	- 0,237	0,116
53,5	+0,53243	.. .. .	.. .. .	+ 7 9 51	.. .. .	.. .. .	.. .. .
7,0	-0,00333	.. .. .	.. .. .	0° 28' 23"	.. .. .	.. .. .	.. .. .
12,0	.. .. .	+0,0186	+0,039	.. .. .	+ 0° 3' 14"	+ 0,002	1,041
17,0	-0,02195	.. .. .	.. .. .	- 0 25 9	.. .. .	.. .. .	.. .. .
22,0	.. .. .	+0,0291	+0,062	.. .. .	+ 2 16 11	+ 0,091	1,159
27,0	-0,05106	.. .. .	.. .. .	+ 1 51 2	.. .. .	.. .. .	.. .. .

Die Zahlen des ersten Theils dieser Tabelle hatte ich berechnet, nachdem ich in die Abhandlung des Hrn. Ångström nur flüchtig hineinzusehen Gelegenheit gehabt hatte. Es war mir dabei die Angabe entgangen, daß das von der Wärmequelle entferntere Thermometer noch einen Abstand von 400<sup>mm</sup> vom freien Ende gehabt habe, und ich habe nachträglich die für diesen Fall passenden Zahlen des letzten Theils der Tabelle hinzugefügt.

Die Angabe ist nicht zu vereinigen mit den die Beobachtungsreihe No. 3 (S. 522) betreffenden Daten, wonach nämlich drei Thermometer mit einem Gesamtabstande von 200<sup>mm</sup> benutzt sind, während die ganze Stablänge nur 570<sup>mm</sup> betrug. Auch sind wahrscheinlich die Reihen No. 4 und 5 auszunehmen, da der Thermometerabstand hier 150<sup>mm</sup> betrug, und nur 20<sup>mm</sup> für den Erwärmungsapparat übrig geblieben wären, also das erste Thermometer unmittelbar neben demselben gestanden haben müßte.

Da nach (8)

$$\left( \frac{\log A_{x-5} - \log A_{x+5}}{10} \right) \left( \frac{\alpha_{x-5} - \alpha_{x+5}}{10} \right) = \lambda \mu \cdot \left( 1 + \frac{\lambda'}{\lambda} \right) \left( 1 + \left( \frac{\mu'}{\mu} \right) \right),$$

so geben die Zahlen der letzten Columnne, unter der Voraussetzung, daß  $\lambda = 0,04728$ ,  $\mu = 0,04330$  die wahren Werthe dieser Größen sind, zu erkennen, in welchem Verhältniß die nach der linken Seite der Formel berechneten Producte größer oder kleiner als  $\lambda \mu$  ausfallen müssen, wenn  $x$  die mittlere Entfernung der beiden um 10<sup>cm</sup> von einander abstehenden Thermometer von dem erwärmten Ende bezeichnet. Wollte man, da nach (4)  $k$  umgekehrt proportional  $\lambda \mu$  ist, mit den Zahlen der letzten Spalte den berechneten Werth von  $k$  multipliciren, so würde man nur einen angenäherten Werth erhalten. Die genauen Werthe würde man durch Auflösung der Gleichungen

$$\lambda + \frac{1}{10} \{ \Phi(x-5) - \Phi(x+5) \} = 0,04728,$$

$$\mu - \frac{1}{10} \{ \Psi(x-5) - \Psi(x+5) \} = 0,04330,$$

welche näherungsweise leicht zu bewirken ist, erhalten.

Nimmt man z. B.  $x = 18,5$ , also ein *günstigeres* Verhältniß, als es bei der Beobachtungsreihe 3b) gewesen seyn kann, so findet man, daß der nach der Methode des Hrn. Ångström berechnete Werth von  $k$  mit 1,14 zu multipliciren ist, wofür die Tabelle 1,11 giebt. Bei der Annahme  $x = 28,5$  ergibt sich für den Correctionsfactor der Werth 1,15, während die Tabelle 1,22 liefert. Die Mitte des Stabes ist also keine ungünstigere Stelle, als die vorher betrachtete, welche um 100<sup>mm</sup> davon entfernt ist. Ja man sieht aus der letzten Spalte der Tabelle leicht, daß für  $x = 35$  (ungefähr) der Fehler ganz verschwinden würde. Uebrigens zeigt auch schon ein Blick auf die mit  $\Phi(x)$  und  $\Psi(x)$  überschriebenen Spalten, daß es nicht möglich ist aus den am Ende des Stabes beobachteten Amplituden der Wärmewellen die GröÙe der Fehler abzuschätzen.

Wenn diese Fehler nun etwas geringer sind, als ich nach der oben gegebenen vorläufigen Abschätzung erwartet hatte, so sind sie gewiß größer, als Hr. Ångström vermuthet, da er es sonst vielleicht nicht nöthig gefunden hätte Periodenlängen von 24 Minuten Sternzeit und mittlerer Zeit genau zu unterscheiden, Differenzen von 2 Procent durch Reduction auf gleiche Temperatur aufzuheben, so daß die Werthe sehr nahe identisch werden, wenn man annimmt, daß der Temperaturcoëfficient für  $k$  denselben Werth habe für die Wärme, wie für die Elektrizität (Bd. 114, S. 530), oder endlich den durch eine Aenderung in der Berechnungsweise auf 4½ Proc. vermehrten Unterschied der Verschiedenheit der chemischen Beschaffenheit der gebrauchten Stäbe beizumessen (Bd. 118, S. 429).

## §. 2.

Ueber die Ermittlung der Coëfficienten der periodischen Reihen.

Nach Hrn. Ångström (Bd. 123, S. 634) soll ich gesagt haben, daß die Berechnung bloß dreier Glieder der Reihe

$$u = A_0 + \sum_i 2A_i \sin\left(\frac{2\pi i t}{\tau} + \alpha_i\right)$$

nach der Methode der kleinsten Quadrate wenig genau sey, und zwar in dem Sinne, als wenn bei Berechnung von mehr als drei Gliedern die Werthe von  $A_1$  und  $\alpha_1$  andere werden könnten. Ich habe aber gesagt, daß die Berechnung von nur drei Gliedern nicht geeignet ist, die Richtigkeit der berechneten Werthe sehr wahrscheinlich zu machen, daß man dieß aber auch ohne mehr Glieder zu berechnen durch Vergleichung von Rechnung und Beobachtung erreichen könne. Die in vier Fällen (Nö. 1, 2) von Hrn. Ångström berechneten Coëfficienten  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  zeigen nämlich eine sehr geringe Convergenz:

	$A_1$	$A_2$	$A_3$
No. 1 {	31,745	4,578	3,717
	13,010	1,591	1,187
No. 2 {	25,203	2,186	4,334
	23,885	1,665	2,969

und dieser Umstand allein hat mich zu meiner Bemerkung veranlaßt. Die Behauptung, daß nur bei *hinlänglich schneller Convergenz* der Reihe durch die Methode der kleinsten Quadrate die ersten Coëfficienten richtig erhalten werden, brauche ich hier wohl nicht näher zu begründen, da dieß aus den von Bessel gegebenen Entwicklungen, welche Hr. Ångström mir zum Studium empfohlen hat, klar hervorgeht, und da dieser Satz auch in Lehrbüchern, wie z. B. dem »Lehrbuch der sphärischen Astronomie« von Dr. F. Brünnow, 2. Ausg. Berlin 1862, S. 69, 70 ausgesprochen ist.

Es ergibt sich aus den besagten Entwicklungen, daß bei 12 Beobachtungen innerhalb einer Periode, wie sie der 2. und 4. der obigen Zahlenreihen zu Grunde liegen, wenn man zur Abkürzung  $A_n \sin \alpha_n = a_n$  und  $A_n \cos \alpha_n = b_n$  setzt, die für  $A_1$  gefundene Zahl der Werth der Coëfficientenverbindung

$$A'_1 = \sqrt{(a_1 + a_{11} + a_{13} + a_{23} + \dots)^2 + (b_1 - b_{11} + b_{13} - b_{23} + \dots)^2}$$

und die für  $\tan \alpha_1$  der Werth des Quotienten

$$\tan \alpha'_1 = \frac{a_1 + a_{11} + a_{13} + a_{23} + \dots}{b_1 - b_{11} + b_{13} - b_{23} + \dots}$$

ist. Man hat also zu untersuchen, in welchem Verhältnisse  $a_{11} + a_{13}$  und  $b_{11} - b_{13}$  zu  $a_1$  resp.  $b_1$  stehen.

Um mich den Bedingungen des Versuchs möglichst zu nähern, nehme ich an, daß das Ende  $x=0$  des Stabes während der einen Hälfte der Periode die constante Temperatur  $100^\circ$ , während der anderen  $0^\circ$  habe. Dann ist für  $x=0$

$$u = \frac{100}{\pi} \left\{ \frac{\pi}{2} + 2 \sin \frac{2\pi t}{\tau} + \frac{2}{3} \sin \frac{6\pi t}{\tau} + \frac{2}{5} \sin \frac{10\pi t}{\tau} + \dots \right\}$$

zu setzen, und für beliebige Werthe von  $x$  folgt hieraus der Werth

$$u = \frac{100}{\pi} \left\{ \frac{\pi}{2} e^{-\lambda x} + 2 e^{-\lambda_1 x} \sin \left( \frac{2\pi t}{\tau} - \mu_1 x \right) + \frac{2}{3} e^{-\lambda_3 x} \sin \left( \frac{6\pi t}{\tau} - \mu_3 x \right) + \dots \right\},$$

wo die Glieder mit positiven Exponenten weggelassen sind, weil sie auf die ungefähre Abschätzung des Fehlers ohne Einfluß sind. Es ist also jetzt:

$$a_1 = \frac{200}{\pi} e^{-\lambda x} \sin \mu_1 x, \quad a_{11} = \frac{200}{11\pi} e^{-\lambda_{11} x} \sin \mu_{11} x,$$

$$a_{13} = \frac{200}{13\pi} e^{-\lambda_{13} x} \sin \mu_{13} x,$$

$$b_1 = \frac{200}{\pi} e^{-\lambda_1 x} \cos \mu_1 x, \quad b_{11} = \frac{200}{11\pi} e^{-\lambda_{11} x} \cos \mu_{11} x,$$

$$b_{13} = \frac{200}{13\pi} e^{-\lambda_{13} x} \cos \mu_{13} x.$$

Hier setze ich, wie oben in §. 1,

$$\lambda_1 = 0,04728, \quad \mu_1 = 0,04330;$$

ferner nach den Gleichungen (4)

$$\lambda_{11} = 0,150, \quad \mu_{11} = 0,150 (= 8^\circ 36'),$$

$$\lambda_{13} = 0,163, \quad \mu_{13} = 0,163 (= 9^\circ 20').$$

Für  $x$  nehme ich den Werth 10, welcher innerhalb der Ångström'schen Versuche liegt, und erhalte damit:

$$a_1 = -16,7 \quad a_{11} = -1,27 \quad a_{13} = -0,96$$

$$b_1 = +36,0 \quad b_{11} = +0,09 \quad b_{13} = -0,06$$

$$A'_1 = A_1 \cdot 1,02$$

$$a'_1 = a_1 \cdot 1,12.$$

Hiermit ist die *Möglichkeit* eines merklichen Fehlers aus der angegebenen Quelle bewiesen, und mehr als diese Möglichkeit habe ich nicht ausgesprochen, habe vielmehr ausdrücklich hervorgehoben, daß eine nähere Untersuchung erforderlich sey, ehe man über die Zuverlässigkeit der Resultate des Hrn. Ångström entscheiden könne.

### §. 3.

Ueber einen Vorschlag zur Bestimmung der relativen Leitungsfähigkeiten.

In der Anmerkung, Bd. 123, S. 637, finden sich mehrere mich betreffende Aussprüche von Hrn. Ångström, deren letzter folgendermaßen lautet: »Er schlägt vor, die Differentialcoefficienten  $\frac{du}{dx}$  und  $\frac{du'}{dx}$  durch Interpolation zu berechnen. Diese seine Methode ist gewiß bewundernswerth einfach, aber sie hat doch einen wesentlichen Fehler — sie ist falsch.«

Der so abgethane Vorschlag bezieht sich auf die Prüfung der Gleichungen, welche für den Uebergang der Wärme aus einem Leiter in einen anderen nach Poisson (*Théorie de la Chaleur* p. 253) gelten,

$$k \frac{du}{dx} + q(u - u') = 0,$$

$$k' \frac{du'}{dx} - q(u' - u) = 0,$$

und auf die daraus folgende Gleichung

$$k \frac{du}{dx} = k' \frac{du'}{dx} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1),$$

welche ich für sehr geeignet zur Bestimmung des relativen Leistungsvermögens  $k:k'$  beider Leiter halte. Diese meine Meinung scheint mir in den citirten Worten als falsch bezeichnet zu seyn.

Die zu der Bestimmung des Verhältnisses  $k:k'$  von vielen Beobachtern angewandte Methode der Beobachtung stationärer Temperaturen an sehr dünnen Stäben gründet sich auf die von Poisson aus denselben Principien abgeleiteten Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2 u}{dx^2} &= \frac{p \varepsilon}{k \omega} u \\ \frac{d^2 u'}{dx^2} &= \frac{p \varepsilon}{k' \omega} u' \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (2)$$

und die daraus folgende Gleichung

$$k \cdot \frac{1}{u} \frac{d^2 u}{dx^2} = k' \cdot \frac{1}{u'} \frac{d^2 u'}{dx^2} \dots \dots \dots (3).$$

Sollten die Beobachtungen mit Sicherheit zu dem Resultate führen, daß die Gleichungen (1) und (3) nicht zugleich bestehen können, so müßte man schliessen, daß in den zu Grunde liegenden Principien irgend ein Fehler enthalten ist. Wenn dies nicht der Fall ist, kann man das Verhältniß  $k:k'$  aus jeder der beiden Gleichungen entnehmen und die andere zur Controle benutzen. Hr. Ångström sieht die »beste Controle« darin, daß die Gleichung (3) mit einer aus (1) und (2) abgeleiteten neuen und zwar weniger einfachen Gleichung harmonirt, und benutzt dabei für die als gleich betrachteten Temperaturen an der Gränzfläche,  $u = u'$ , Werthe, welche durch *Interpolation* gefunden sind. Ich ziehe die Gleichung (1) selbst wegen ihrer einfachen Gestalt vor. Ob bei genügender Uebereinstimmung der aus (1) und (3) fließenden Werthe von  $k:k'$  der aus (3), oder der aus (1) erhaltene Werth der bessere ist, das hängt davon ab, ob die GröÙe  $\frac{du}{dx}$  an der Gränzfläche, oder die GröÙe  $\frac{1}{u} \frac{d^2 u}{dx^2}$  im Innern der Stäbe sich leichter bestimmen läßt. Daß die letztere Bestimmung besonders bei guten Leitern eine sehr unsichere ist, haben andere Beobachter, wie z. B. Wiedemann und Franz (Ann. Bd. 89, S. 522) sich nicht verhehlt; ob dagegen die erstere brauchbare Resultate giebt, kann nur durch eigens dazu angestellte Beobachtungen, nicht durch eine beweislos hingestellte Behauptung entschieden werden. Den Vorzug hat die Gleichung (1) sicherlich, daß sie sich auf eine bestimmte Temperatur, die der Gränzfläche, bezieht (an welcher  $u$  und  $u'$  höchstens eine sehr geringe Differenz haben), während die Anwendung von (3) eine möglichst große



Stablänge und ein möglichst großes Temperaturintervall erforderlich macht. Jenen Vorzug entbehren auch die seitdem von Hrn. Ångström und von Hrn. Neumann erfundenen Methoden zur *absoluten* Bestimmung von  $k$ , wenngleich Hr. Ångström ihn der seinigen *irrthümlich* vindicirt; daher möchte auch nach diesen Methoden die »bewundernswerth einfache, aber falsche« Methode in manchen Fällen von Nutzen seyn, wenn man nicht die Methode von Forbes vorzieht, welche beide Vortheile vereinigt zu bieten scheint und auch an Einfachheit Nichts zu wünschen läßt.

Die Worte von Hrn. Ångström lassen auch die Auffassung zu, daß es für fehlerhaft erklärt werden soll, die Größen  $\frac{du}{dx}$  und  $\frac{du'}{dx}$  an der Berührungsfläche aus den Beobachtungen von  $u$  und  $u'$  in der Nähe derselben bestimmen zu wollen. Indessen ist es nicht zulässig diese Meinung Hrn. Ångström zuzuschreiben, da man sonst annehmen müßte, daß er die Möglichkeit einer solchen Bestimmung für die Function  $u$  gelten läßt, für  $\frac{du}{dx}$  ausschließt. In den »*Recherches sur la conductibilité des corps pour la chaleur*« (*Nova Acta R. Soc. Sc. Upsal. Ser. III T. III*) bestimmt er nämlich, wie schon vorhin bemerkt, *selbst* die Temperatur an den Gränzflächen eines aus Kupfer, Zinn und Blei zusammengesetzten Stabes durch graphische Interpolation (»*procédé graphique*«). In den daselbst mitgetheilten sechs Beobachtungsreihen finden sich zwölf Temperaturen von Berührungsflächen. Die sechs auf Blei und eines der andern Metalle bezüglichen Zahlen sind *nur aus den Beobachtungen am besseren Leiter* berechnet und zwar zweimal aus *nur zwei* derselben. Zur Herleitung der übrigen auf die Berührung von Kupfer und Zinn bezüglichen sechs Zahlen sind zweimal *nur zwei*, einmal sogar *nur eine* Beobachtung des einen der beiden Leiter für ausreichend gehalten worden. Da demungeachtet Hr. Ångström erklärt: »*Le résultat trouvé par Mr. Wiedemann, tendant à démontrer que la température à la surface de contact est*

*la même pour les deux métaux, a été reconnu exact par mes observations ci-dessus*», so ist nicht zu verkennen, daß er solchen Interpolationen eine sehr weit reichende Bedeutung beilegt und also bei der Verwerfung meines Vorschlages andere Gründe gehabt haben muß.

#### §. 4.

##### **Einfluss von Beobachtungs- und Rechnungsfehlern.**

1. Eine andere Bemerkung an der genannten Stelle scheint als unrichtig bezeichnen zu sollen, was ich über den Einfluss der Beobachtungsfehler auf die Resultate in den *»Recherches etc.»* gesagt habe. Ich glaube es wird genügen von diesem Gesichtspunkte aus die im 114. Bande der Annalen gegebene neuere Beobachtungsreihe, welche zum Theil schon in §. 1 besprochen ist, zu betrachten. An einem Kupferstabe und einem Eisenstabe bestimmt Hr. Ångström in æquidistanten Punkten die Temperaturen,

(Cu)  $u=$  25,18 23,48 21,90 20,57 19,28 18,20

(Fe)  $u=$  38,27 31,20 25,45 20,78 17,05 13,85 (13,95?),

leitet daraus die Quotienten  $(u_{x+s} + u_{x-s}) : u_x$  ab,

(Cu)  $q=$  . . . 2,0051 2,0114 2,0019 2,0109 . . .

(Fe)  $q=$  . . . 2,0423 2,0424 2,0452 2,0370 . . . ,

nimmt dafür die arithmetischen Mittel 2,0073 und 2,0417 und findet dadurch, daß das Kupfer 5,65mal besser leite als das Eisen, während die absoluten Bestimmungen 5,59 gegeben hatten, »eine Uebereinstimmung größer, als man zu hoffen wagen kann«.

Nach den vier Werthen von  $q$  ist der reciproke Werth des relativen Leitungsvermögens des Kupfers durch die vier Zahlen

51      114      19      109

ausgedrückt, welche allein schon die große Unsicherheit des Resultates zeigen. Hätte Hr. Ångström statt der sechs Beobachtungen nur die fünf ersten oder letzten gemacht, so würde er nach derselben Berechnungsweise statt 5,65 im ersten Fall 7,1, im letzten Falle 5,1 gefunden ha-

ben. Wenn aber ein Resultat durch Weglassen einer Beobachtung von sechs in solchem Maasse geändert wird, kann man es, wie ich glaube, als in auferordentlichem Maasse von Beobachtungsfehlern abhängig bezeichnen und auch jenes Zusammentreffen von 5,59 mit 5,65 als einen bloßen Zufall ansehen.

Berechnet man die für den Kupferstab gegebenen Zahlen nach der Methode der kleinsten Quadrate, so ergibt sich, wie vorn bemerkt,  $g^2 = 0,0168^2 = 0,00028$  (entsprechend  $q = 2,0071$ ), während die absoluten Bestimmungen  $g^2 = \lambda^2 - \mu^2 = 0,00036$  gaben. Also zeigt sich auch für diese Grösse eine geringere Uebereinstimmung, als Hr. Ångström vielleicht erwartet; dieselbe würde durch Fortlassen der letzten Beobachtung noch viel geringer, nämlich 0,00025 statt 0,00036; dagegen findet man durch Fortlassen der ersten Beobachtung 0,00032 und hat wieder die »Uebereinstimmung, grösser als man hoffen durfte«.

2. Hier ist eine passende Gelegenheit auf diejenige Prüfung der Resultate einzugehen, welche auf Vergleichung der ersten drei Glieder der für  $\alpha$  gefundenen periodischen Reihe beruht, und welche Hr. Ångström noch einmal (Bd. 123, S. 631 ff.) angestellt hat, weil er früher fehlerhafte Formeln benutzt hatte. Die einfachste Art dieser Vergleichung scheint darin zu bestehen, dass man untersucht, ob die beobachteten Werthe von  $\lambda_n$  und  $\mu_n$  den Gleichungen (4) des §. 1.

$$\frac{1}{n} \lambda_n \mu_n = \frac{c\pi}{k_r}, \quad \lambda_n^2 - \mu_n^2 = \frac{\varepsilon p}{\omega k}$$

genügen. Folgendes sind die Resultate:

$$\begin{array}{ll} \lambda_1 \mu_1 = 0,00205 & \lambda_1^2 - \mu_1^2 = + 0,00086 \\ \frac{1}{2} \lambda_2 \mu_2 = 0,00212 & \lambda_2^2 - \mu_2^2 = + 0,00032 \\ \frac{1}{3} \lambda_3 \mu_3 = 0,00178 & \lambda_3^2 - \mu_3^2 = - 0,00013 \end{array}$$

Es giebt also das dritte Glied eine negative Ausstrahlung, welche unmöglich ist.

Nimmt man die von Hrn. Ångström (Bd. 123, S. 632 ff.) gegebenen Werthe für sein  $f$  und  $\Delta\alpha$ , wie sie nach Anwendung der nachträglich berichtigten Ausdrücke für  $g_n$

und  $g'$ , aus dem ersten, zweiten und dritten Gliede von  $u$  folgen sollen, nämlich

$$\begin{array}{rcl} f = 1,6046 & \Delta\alpha = 24^\circ 48',7 & = 0,4330 \\ & 1,6131 & 25 \ 37 \quad 0,4470 \\ & 1,537 & 23 \ 58 \quad 0,4183 \end{array}$$

so findet man entsprechend den vorher gegebenen sechs Zahlen die folgenden:

$$\begin{array}{rcl} \lambda\mu = \frac{1}{100} \log f \cdot \Delta\alpha & \lambda^2 - \mu^2 = \frac{1}{100} (\log f^2 - \Delta\alpha^2) \\ = 0,00205 & = + 0,00036 \\ & + 0,00029 \\ & + 0,00010 \end{array}$$

Das dritte Glied giebt also jetzt eine positive Ausstrahlung. Diesen Widerspruch habe ich mir vergeblich zu erklären gesucht. Wollte man annehmen, daß Hr. Ångström gerade, während er eine auf einen Rechenfehler bezügliche Bemerkung widerlegen will, einen neuen Fehler gemacht habe, nämlich die Verwechselung der beiden Wurzeln der quadratischen Gleichung, welche aus (4) des §. 1 für  $\lambda^2$  und  $-\mu^2$  folgt, so würde die Schwierigkeit sofort gehoben seyn und auch nach seiner Berechnungsweise die dem dritten Gliede entsprechende Ausstrahlung negativ werden.

3. In der mehrerwähnten Anmerkung liest man endlich folgende Worte: »Hr. D. findet auch in dieser Abhandlung (*Recherches etc.*) vieles zu tadeln. Unter anderem usw.« Da dieß »Andere« die Bemerkung über den Einfluß der Beobachtungsfehler betrifft, so bleibt für das »Viele« nur eins übrig, und ich bin genöthigt auf dieß Eine zurückzukommen, obgleich ich glaubte, daß Hr. Ångström die fragliche Entdeckung als einen Irrthum selbst erkannt haben müßte.

Hr. Despretz <sup>1)</sup> hat an vier Punkten eines an einem Ende erwärmten Marmorstabes Temperaturen beobachtet, welche weder Glieder einer geometrischen Reihe sind, noch durch die Formel  $u = Ae^{-rx} + Be^{+rx}$  sich darstellen lassen.

1) *Ann. de Ph. et de Ch.* T. 36.

Hr. Ångström findet, daß es durch die Formel  $u = A_1 e^{-r_1 x} + A_2 e^{-r_2 x}$  geschehen kann, daß dabei aber zwischen den berechneten und beobachteten Zahlen kleine Differenzen von  $-0,001$  und  $+0,009$  übrig bleiben (vergl. auch Ann. Bd. 88). In diesen sieht er Folgen von Beobachtungsfehlern, übersieht also, daß in der angegebenen Weise vermittlest der vier verfügbaren Constanten die vier beobachteten Zahlen *beliebig genau* dargestellt werden können.

Daß die beiden Größen  $r_1$  und  $r_2$  durch zwei verschiedene Wärmearten von ungleichem Leitungsvermögen erklärt werden, wird Hr. Ångström als willkürlich anerkennen müssen, da es noch verschiedene andere Erklärungsweisen giebt, wie z. B. Veränderlichkeit des Leitungsvermögens mit der Temperatur, Einfluß der Querdimensionen der Stäbe und dergleichen, worüber zu entscheiden die Beobachtungen nun einmal nicht ausreichend sind. Freilich hat Hr. Ångström über den Einfluß der Dicke der Stäbe sich dahin ausgesprochen<sup>1)</sup>, daß derselbe ganz unschädlich sey; nur stützt er sich dabei auf Betrachtungen, welche nicht geeignet sind eine genaue Untersuchung zu ersetzen. Wenn er die Despretz'schen Versuche mit einer Wassersäule von 408<sup>mm</sup> Durchmesser (*Ann. de Ch. et de Ph.* T. 71, Pogg. Ann. Bd. 46) als Beweis dafür anführt, daß auch bei bedeutender Dicke die für unendlich dünne Cylinder geltenden Gesetze noch anwendbar seyen, so ist übersehen, daß in Flüssigkeiten durch Strömungen größere Temperaturunterschiede zwischen der Mitte des Cylinders und dem Rande als etwa die von Despretz beobachteten von 0,37, 0,40 und 0,62 Centigraden unmöglich gemacht werden, und daß man daraus für starre Körper nichts Aehnliches folgern darf, ein Umstand, durch welchen Despretz's Beweis für die Existenz der Wärmeleitung im Wasser nicht berührt wird.

Uebrigens verdient noch bemerkt zu werden, daß bei Annahme der allgemeineren Formel

$$u = A_1 e^{-r_1 x} + B_1 e^{+r_1 x} + A_2 e^{-r_2 x} + B_2 e^{+r_2 x}$$

1) Ann. Bd. 123, S. 636.

die Exponenten  $r_1, r_2$ , also die beiden Leitungsfähigkeiten innerhalb gewisser Gränzen *willkürlich* angenommen werden könnten, wenn es nur darauf ankommt, vier Zahlen darzustellen.

(Schluß im nächsten Heft.)

## V. Ueber sogenannte übersättigte Salzlösungen; von Hugo Schiff.

In einer Mittheilung „Ueber das Verhalten von Glaubersalzlösungen bei Temperaturerniedrigung“, im Bd. CXXVIII S. 157 dieser Annalen, findet Hr. Dr. Lindig in Schwerin es auffallend, daß Glaubersalzlösungen sich beim Abkühlen nicht mehr zusammenziehen, sondern sich ausdehnen, sobald Salz auszukrystallisiren beginnt, und er zieht hieraus den gewiß auffallenden Schluß: „daß die Dichtigkeit der sich bildenden Krystalle geringer sey als die Lösung (wohl als die Dichte der Lösung) aus der sie sich abscheiden“. Der Umstand, daß losgelöste Krystalle in der Flüssigkeit nicht schwammen, sondern „zu Grunde gingen“, ließ es Hrn. Lindig nur „scheinen“ als stehe sein Schluß mit den Thatsachen im Widerspruch.

Hr. Lindig hat hierbei einen wesentlichen Umstand übersehen, nämlich denjenigen, daß die anfangs beim Abkühlen beobachtete Contraction sich auf die, ihrer Zusammensetzung nach, unverändert gebliebene Salzlösung bezieht, während die Volumenzunahme für ein Gemenge von ausgeschiedenem Salz und verdünnterer Lösung beobachtet wurde. Hätte Hr. Lindig diesem Umstande Rechnung getragen, so würde er vielmehr geschlossen haben, daß auch nach dem Beginn der Krystallisation, Salz und Lösung bei weiterer Abkühlung eine Contraction zu erleiden haben, daß aber durch die Scheidung der ursprünglichen Lösung in Salz und verdünntere Lösung eine Ausdehnung bewirkt werde, welche bezüglich ihrer Ursachen von der

Temperaturveränderung unabhängig sey, und welche zugleich bedeutend mehr betrage als die durch die Abkühlung bedingte Contraction. Diese Betrachtung hätte Hrn. Lindig zugleich auf einen ganz anderen Schluß in Betreff der Dichte des ausgeschiedenen Salzes geführt. Er hätte dann gefunden, daß die nach der Krystallisation rückständige verdünntere und daher weniger dichte Lösung mit dem ausgeschiedenen Salze zusammen, eine Lösung von der größeren Dichte der ursprünglichen Lösung nur in demjenigen Falle bilden könne, wenn die Dichte des Salzes größer ist als diejenige der anfänglichen Lösung. Dieser Schluß besagt also gerade das Gegentheil von demjenigen des Hrn. Lindig und er wird durch folgende Betrachtung ganz allgemein bestätigt. Das specifische Gewicht der Salzlösungen wächst mit dem Salzgehalt und es kann also keine Salzlösung geben, welche ein so großes specifisches Gewicht hätte, als die hundertprocentige Lösung, d. h. als das Salz selbst im flüssigen (geschmolzenen) Zustande, wobei außerdem noch zu bemerken ist, daß das starre Salz stets eine größere Dichte besitzt als das geschmolzene. Zur Darlegung der eben besprochenen Verhältnisse lasse ich hier eine Berechnung folgen, für welche ich gerade aus früheren Untersuchungen die nöthigen Angaben besitze. Wird eine bei 20° bereitete 30 Proc. Glaubersalzlösung auf 0° abgekühlt, so erfolgt eine mehr als  $\frac{1}{2}$  Proc. betragende Volumzunahme und die von dem auskrystallisirten Salz abgegossene Lösung enthält noch  $11\frac{1}{3}$  Proc. Salz.

100 Gr. 30 Proc. Glaubersalzlösung (spec. Gew. 1,1225 bei 20°) erfüllen ein Volum von 89,17 CC. bei 20°. Dieselben scheiden sich in:

78,95 Gr. 11,34 Proc. Lösung (spec. Gew. 1,0478 bei 0°)	Volum 75,35 CC.
21,05 Gr. Salz (1,465)	» 14,37 »
	<hr/> 89,72 CC. bei 0°.

Die Volumzunahme steht also im Verhältniß

$$\frac{89,19}{89,72} \text{ oder } \frac{100}{100,62}$$

Bekanntlich findet bei der Lösung von Salzen in Wasser, bei dem Verdünnen der Lösungen oder bei dem Auflösen weiterer Salzmengen in letzteren, stets eine Contraction statt und es wird also immer, wenn aufs Neue Scheidung in die erwähnten Componenten stattfindet, eine der erlittenen Contraction gleiche Volumzunahme eintreten. Der Salmiak bildet bis jetzt die einzige bestimmt nachgewiesene Ausnahme.

Wenn nun Hrn. Lindig die Volumzunahme bei nicht gesättigten Lösungen schon so auffallend erschien, um wieviel auffallender mußten ihm diese Verhältnisse bei übersättigten Lösungen vorkommen. Er schreibt hierüber:

» Wenn eine solche vorsichtig bis auf  $0^{\circ}$  abgekühlt und dann die Krystallisation eingeleitet wird, so zeigt der gebildete Krystallkuchen, der eine solide compacte Masse vorstellt, eine außerordentliche Volumzunahme und zeigt außerdem bei weiterer Abkühlung bis gegen  $-10^{\circ}$  zunehmende Ausdehnung. Da bei diesem Zustande der ursprünglichen Lösung von einer Krystallausscheidung, wie vorhin, nicht die Rede seyn kann, so scheint dieselbe (ähnlich wie Wasser unter  $4^{\circ}$ ) jenes Gesetz nicht zu befolgen, nach welchem sich sonst die Körper bei Temperaturerniedrigung zusammenziehen.«

Hr. Lindig begeht hier wiederum den Irrthum, bezüglich der »ursprünglichen« Lösungen von einem Zustande zu sprechen, welcher für diese nicht existirt; ein weiterer Irrthum ist ferner die Annahme, daß bei Abkühlung unter  $0^{\circ}$  von einer Krystallausscheidung nicht mehr die Rede seyn könne. Die bei  $0^{\circ}$  zur Krystallisation gebrachte Lösung stellt nämlich keineswegs eine »solide, compacte« Masse dar, sondern sie läßt eine sehr dichte, mit verdünnterer Lösung getränkte Krystallmasse entstehen; bei weiterer Abkühlung bis zum Gefrierpunkt erfolgt weitere Abscheidung von Salz.

Es ist sehr wohl möglich, daß Salzlösungen, ebenso wie Wasser bei  $4^{\circ}$ , verschiedenen Temperaturen entsprechende Dichtigkeitsmaxima besitzen, aber es ist gewiß, daß



Hrn. Lindig's Beobachtungen nichts enthalten, was mit demselben im Zusammenhang stände, oder auf dieselben zu schliessen berechtigte. Der die Volumvermehrung bedingende Vorgang ist bei den übersättigten Lösungen derselbe wie für nicht gesättigte, und die absolut grössere Volumzunahme kann nicht auffallen, wenn man bedenkt, dass es sich hier um viel grössere Mengen auskrystallisierenden Salzes handelt; aber auffallend ist ohne Zweifel der Umstand, dass hier die Volumzunahme relativ viel geringer ist, als man dieselbe nach den Beobachtungen an nicht gesättigten Lösungen erwarten sollte, ja dass sie sich für einige Salze geradezu in Volumverminderung umwandelt, und für solche Lösungen hätte man sich also gerade darüber zu verwundern, dass ungeachtet der Temperaturerniedrigung (wenn nämlich durch eine solche die Krystallabscheidung bewirkt wird) dennoch Volumverminderung eintritt. Die hier am nächsten liegende berechtigte Folgerung wäre, dass hier noch ein der Ausdehnung entgegenwirkender Umstand mit ins Spiel kommt. Dieser Umstand ist nicht die Temperaturerniedrigung, wie dies zur Genüge daraus hervorgeht, dass man die besagten Phänomene bei gleichbleibender und sogar bei etwas erhöhter Temperatur beobachten kann; es muss endlich dieser Umstand mit der Constitution der sogenannten übersättigten Lösungen in einiger Beziehung stehen. Ich erlaube mir hier auszugsweise die Resultate einer Reihe von Beobachtungen wiederzugeben, welche ich ausführlicher in einer von den Physikern wohl weniger gelesenen Zeitschrift veröffentlicht habe<sup>1)</sup>. Bezüglich speciellerer Angaben verweise ich auf jene ausführlichere Abhandlung.

Beachtet man den Umstand, dass aus sogenannten übersättigten Lösungen Salze mit geringerem Wassergehalt auskrystallisiren, so kann man das Beharren der Lösung im übersättigten Zustande durch die Annahme erklären, die Lösung enthalte ein Salz von geringerem Wassergehalt,

1) Zur Theorie der sogenannten übersättigten Lösungen. Ann. d. Chem. u. Phys. Bd. CXI, S. 68.

aber grösserer Löslichkeit als das gewöhnliche krystallisirte Salz. Tritt eine Salzlösung in den übersättigten Zustand ein, so geht hiernach Wasser, welches vorher als Krystallwasser mit dem Salze nach festem Verhältniß verbunden war, in das Lösungsmittel über, und da das Erstere eine grössere Condensation erleidet, als das Letztere<sup>1)</sup>, so muß dieser Uebergang von einer Volumveränderung begleitet seyn. Man kann eine übersättigte Lösung dadurch entstanden denken, daß eine gesättigte Lösung noch eine weitere Salzmenge aufnimmt; hierbei findet Contraction statt und man beobachtet eine dieser letzteren gleichen Volumzunahme, sobald sich das überschüssig gelöste Salz wieder abscheidet. Diese Volumzunahme läßt sich berechnen, sobald man das spec. Gewicht der Lösung vor und nach der Salzabscheidung, sowie das specifische Gewicht des Salzes kennt. Hat eine Lösung beim Eintritt der Uebersättigung eine Volumzunahme bereits dadurch erlitten, daß Krystallwasser in das Lösungsmittel übergegangen ist, so wird die mit der Krystallisation verbundene Volumzunahme geringer ausfallen, als man diese für den Fall erwarten sollte, daß die Lösung noch das normale Salz enthielte. Die Differenz zwischen Rechnung und Beobachtung wird um so grösser seyn, je mehr Krystallwasser in das Lösungsmittel übergegangen ist. War die hierdurch bedingte Ausdehnung grösser als die für den Act der Krystallisation sich berechnende, so muß während des letzteren eine Volumverminderung eintreten.

Bezüglich der Apparate und des Versuchsverfahrens verweise ich auf die Originalabhandlung; ich mache hier nur auf den übrigens bekannten Umstand aufmerksam, daß die plötzliche Krystallabscheidung aus übersättigten Lösungen mit einer nicht unbedeutenden Temperaturerhöhung verbunden ist. Hatte also Hr. Lindig in einer auf 0° oder darunter abgekühlten Lösung die Krystallisation eingeleitet,

1) Ueber Volumveränderung bei Lösung von Salzen. Dasselbst Bd. CIX, S. 325 und Bd. CXIII S. 349.

so hatte er in der That eine Lösung von höherer Temperatur vor sich.

Meine Versuche bezogen sich auf nachfolgende drei Salze, für welche ich die beigesetzten specifischen Gewichte fand:

Natriumsulfat  $S Na^2 O^4 + 10 H^2 O$   $D = 1,465$

Magnesiumsulfat  $S Mg^2 O^4 + 7 H^2 O$   $D = 1,685$

Natriumcarbonat  $C Na^2 O^3 + 10 H^2 O$   $D = 1,460$ .

Für die Beziehung zwischen der Dichte der Lösungen und dem Procentgehalt an gewässertem Salz bestimmte ich die folgenden Formeln, geordnet nach den Potenzen des Procentgehaltes an Salz:

Für Natriumsulfat  $t = 20^\circ$ :

$$\Delta = 1 + 0,00393p + 0,0000053p^2.$$

Für Natriumcarbonat  $t = 23^\circ$ :

$$\Delta = 1 + 0,0038p + 0,00000811p^2 - 0,0000000464p^3.$$

Für Magnesiumsulfat  $t = 23^\circ$ :

$$\Delta = 1 + 0,004776p + 0,00000846p^2 + 0,000000098p^3.$$

Aus den bei den Versuchen erhaltenen Grundwerthen berechnet sich die folgende Tabelle, in welcher bedeutet:

$P$  die Gewichtsprocente an normalem Salz.

$V$  die Volumveränderung bei der Krystallisation in Volumprocenten. Die negativen Werthe bedeuten Contractionen.

$V_1$  die berechnete Volumveränderung für den Fall, daß die Lösung noch das normale Salz enthielte.

$V_1 - V$  die Volumzunahme, welche die Lösung bei dem Eintritt der Uebersättigung erleidet.

	$P$	$V$	$V_1$	$V_1 - V$
Natriumsulfat	40	0,50	0,65	0,15
	50	0,65	1,01	0,36
	60	1,03	1,37	0,34
	70	1,35	1,76	0,41
	80	1,44	2,10	0,66
Magnesiumsulfat	60	0,00	0,04	0,04
	70	- 0,42	- 0,05	0,37

	$P$	$V$	$V_1$	$V_1 - V$
Natriumcarbonat	60	0,00	0,15	0,15
	70	— 0,21	— 0,15	0,06
	80	— 0,82	— 0,82	0,00

Um aus diesen Bestimmungen genau die Menge des in das Lösungsmittel übergegangenen Krystallwassers entnehmen zu können, müßte man bei den einzelnen Salzen die Dichtigkeit der verschiedenen Hydrate und die Dichte der Lösungen von diesen letzteren genau kennen. Die Dichte des so leicht veränderlichen Salzes  $\text{SNa}^2\text{O}^4 + 7\text{H}^2\text{O}$  habe ich annähernd zu 1,57 bis 1,59 gefunden; die Dichte der normalen Lösungen der weniger gewässerten Salze wird man vielleicht niemals zu bestimmen im Stande seyn, da diese Salze sich sogleich in die Salze von höherem Wassergehalt verwandeln, sobald sie mit Wasser in Berührung kommen. Aus diesem Grunde können auch die Schlüsse aus meinen Bestimmungen nur als annähernd richtig betrachtet werden.

Der Umstand, daß aus übersättigten Glaubersalzlösungen sehr häufig ein Salz mit nur  $7\text{H}^2\text{O}$  auskrystallisirt, führte Loewel zu der Annahme, es sey in denselben ein solches Salz auch wirklich enthalten. Meine Bestimmungen scheinen diese Annahme wenigstens für die Lösung mit 50 bis 70 Proc. Salzgehalt zu bestätigen; zwischen 40 und 50 Proc. scheint noch Salz mit  $10\text{H}^2\text{O}$  vorhanden zu seyn, zwischen 70 und 80 Proc. aber ein Salz mit weniger als  $7\text{H}^2\text{O}$ , sehr wahrscheinlich wasserfreies Salz, wie denn auch diese Salze aus den besagten Lösungen wirklich auskrystallisiren können.

Nehmen wir die Gewichtsprocente Salz als Abscissen, die Volumprocente an beobachteter Volumveränderung als Ordinaten, so finden wir für den Werth von  $V$  zwischen 50 und 70 Proc. die Formel

$$V = 0,035 p - 1,1$$

oder

$$V = 1 + [0,035(p - 60)]$$

wodurch der Fortschritt der Uebersättigung zwischen 50

und 70 Proc. ziemlich genau ausgedrückt wird. Aus dieser Formel ersehen wir aber, daß die Werthe von  $V$  denjenigen von  $p$  proportional sind; die Kreuzungspunkte der Abscissen und Ordinaten bilden also keine Curve, sondern eine gerade Linie, oder mit andern Worten: es wird sich bei der plötzlichen Krystallisation der übersättigten Lösungen zwischen 50 und 70 Proc. quantitativ jedesmal der gleiche Proceß wiederholen. Hätten wir also die Gewißheit, daß die 50 Proc. Lösung nur Salz mit  $7\text{H}^2\text{O}$  enthalte, wie dies sehr wahrscheinlich ist, so würden wir berechtigt seyn, dasselbe für alle Lösungen bis 70 Proc. zu schließen.

Wie aus den in der Originalabhandlung gegebenen Berechnungen hervorgeht, würde man in den übersättigten Bittersalzlösungen von höherer Concentration ein Salz  $\text{SMg}^2\text{O}^4 + 6\text{H}^2\text{O}$  anzunehmen haben, wie dies bereits von Loewel vermuthet wurde. Bezüglich des Natriumcarbonats führen mich meine Beobachtungen zu dem Schlusse, daß in denselben entweder normales Salz mit  $10\text{H}^2\text{O}$  enthalten sey oder vielleicht ein Gemenge dieses Salzes mit einem nur wenig wasserärmeren Salze. Es stimmt dies mit Loewel's Annahmen nicht überein, welcher in den übersättigten Sodalösungen Salze mit  $7\text{H}^2\text{O}$  und  $1\text{H}^2\text{O}$  enthalten glaubt.

Zur Erklärung der Erscheinung, daß in verschlossenen Gefäßen aufbewahrte übersättigte Lösungen oft plötzlich krystallisiren, wenn das Gefäß geöffnet wird, hat man im letzten Jahre in Frankreich versucht, einige in Deutschland längst überwundene vitalistische Anschauungen auf unorganische Körper zu übertragen; ja man hat sich nicht gescheut, die plötzliche Krystallisation als »unorganische Gährung« zu betrachten und im Schoße der *Académie des sciences* von in der Luft enthaltenen »Glaubersalzkeimen« zu sprechen. Es ist wahr, daß übersättigte Glaubersalzlösungen, in welchen eingebrachte Fremdkörper keine Krystallausscheidung bewirken, durch ein Glaubersalzpartikelchen stets zur Krystallisation gebracht werden können,

aber es ist ebenso wahr, daß sehr häufig Krystallisation hervorgerufen werden kann, ohne daß die Lösung mit anderen Körpern oder gar mit der atmosphärischen Luft in Berührung kommt. Das Beharren im übersättigten Zustand gehört in dieselbe Reihe von Erscheinungen wie die Phänomene, daß geschmolzene Körper unterhalb des Schmelzpunktes und Flüssigkeiten unterhalb des Gefrierpunktes flüssig bleiben können. Das plötzliche Erstarren dieser Körper, sowie auch die plötzliche Krystallisation übersättigter Salzlösungen, kann bei Luftabschluß ohne Zutritt irgend eines fremden Körpers erfolgen. Es sind diese Phänomene als Folgen der Störung eines labilen Gleichgewichts zu betrachten und diese Störung kann durch gewisse mechanische Effecte hervorgebracht werden.

Florenz, im August 1866.

---

**VI. Die Ausdehnung des Wassers bei Temperaturen unter  $+4^{\circ}$  R.;**  
**von Dr. Weidner,**

Assistent am chemischen Laboratorium zu Rostock.

---

Unter den vorhandenen Tabellen über die Ausdehnungsverhältnisse des Wassers enthalten nur zwei, nämlich die von Despretz aufgestellte und die nach den Versuchen Pierre's von Frankenheim berechnete, auch Zahlen für dieselben unter Null Grad.

Die Verschiedenheit in den Zahlenangaben dieser Tabellen waren, weil die Wichtigkeit des Gegenstandes wohl eine Bestätigung durch möglichst zahlreiche directe Beobachtungen verlangen dürfte, die Veranlassung, daß ich auf Wunsch meines hochverehrten Lehrers, des Hrn. Professor Dr. Fr. Schulze, als Dissertationsthema eine Reihe von Versuchen, die dahin gerichtet waren, die Ausdehnung des

Wassers von  $+4^{\circ}$  C. bis  $-10^{\circ}$  resp.  $9^{\circ}$  C. zu bestimmen, unternahm.

Wegen der Schwierigkeiten derartiger Untersuchungen, wenn die Größe der Ausdehnung Grad für Grad beobachtet und bestimmt werden soll, wählte ich nur einige Punkte zur directen Beobachtung und Bestimmung, und waren dieß von  $+4^{\circ}$  C. bis  $0^{\circ}$ , von  $0^{\circ}$  bis  $-5^{\circ}$  und von  $-5$  bis  $-10$  resp.  $-9^{\circ}$  C. Aus den so erhaltenen Constanten wurde durch Interpolation die Ausdehnung für jeden einzelnen Grad berechnet.

Die directen Beobachtungen wurden an, zu diesem Zwecke besonders construirten, Wasserthermometern angestellt. Die Größenverhältnisse dieser Thermometer waren annähernd ungefähr folgende: der untere Theil derselben, welchem ich die Form eines Cylinders gegeben hatte, um dadurch zu ermöglichen, daß schneller und sicherer, wie dieß bei einer Kugel von gleicher Capacität möglich seyn würde, eine Ausgleichung der Temperatur der einzelnen Flüssigkeitsschichten gegen das umgebende Medium stattfinden sollte, hatte ungefähr  $11^{\text{mm}}$  Durchmesser; die Höhe betrug  $100^{\text{mm}}$ , das Caliber der Röhre war nicht unter  $1^{\text{mm}}$ ; bei geringerer Dimension hätte der Capillaritätseffect dem Experiment, besonders dem Auskochen, zu große Schwierigkeit entgegengestellt. Die Länge der Röhre war  $750^{\text{mm}}$ . Die Thermometer wurden, nachdem sie vorher sorgfältig gereinigt worden, mit destillirtem Wasser gefüllt. Um die Luft aus demselben möglichst vollständig zu entfernen, wurden sie, nachdem vorher der obere Theil in feine Spitzen ausgezogen war, so weit in ein hohes cylinderförmiges Kochgefäß eingesenkt, daß nur die Spitzen aus demselben hervorragten. Der Cylinder wurde mit einer concentrirten Lösung von Natron-Salpeter gefüllt und diese so lange gekocht, bis man durch die Länge der Zeit, innerhalb welcher das Kochen unterhalten worden, sicher seyn konnte, daß der beabsichtigte Zweck möglichst erreicht war; dann wurden noch während des Kochens die feinen Spitzen zugeschmolzen.

Da die intendirten Beobachtungen nicht dahin gingen,

gleichzeitig den Punkt der größten Dichtigkeit des Wassers zu bestimmen, so wählte ich  $+4^{\circ}$  C. zum Ausgangspunkte, als den nach den bisherigen Ermittlungen fast genau zutreffenden Punkt des Dichtigkeitsmaximums.

Die Beobachtungen wurden in einem Zimmer vorgenommen, dessen Temperatur lange Zeit nahe constant blieb. Die Temperaturbestimmungen geschahen durch, in  $\frac{1}{10}$  Grade getheilte Quecksilberthermometer von J. G. Greiner und Geißler in Berlin. Der Nullpunkt derselben wurde vorher noch einer besonderen Prüfung unterworfen und übereinstimmend befunden; ebenso stimmten die verschiedenen Thermometer in den übrigen Graden innerhalb der Beobachtungssphäre.

Die Wasserthermometer wurden mit den Quecksilberthermometern in ein dünnwandiges, mit Wasser von entsprechender Temperatur gefülltes Glasgefäß eingesenkt; dieses stand in einem bedeutend größeren Gefäße, gefüllt mit Wasser von derselben Temperatur. Die Beobachtung bei  $0^{\circ}$  geschah in schmelzendem Schnee, die bei  $-5^{\circ}$  und  $-10^{\circ}$  C. in einer Kältemischung, bestehend aus Salzsäure und Schnee, unter Anwendung derselben doppelten Gefäße. Auf jede einzelne Beobachtung wurde die Zeit von mehreren Stunden verwandt und durfte vorausgesetzt werden, daß dieser Zeitraum zur vollständigen Ausgleichung der Temperatur des Wassers und des umgebenden Mediums ausreichend sey. Auch wurde jede einzelne Beobachtung mehrere Male und zwar so oft wiederholt, bis die beobachteten Niveauveränderungen sich als vollkommen übereinstimmend erwiesen. Diese letzteren wurden auf eine, dem Anscheine nach, rohe, durch die erhaltenen Resultate aber sich als vollkommen brauchbar erweisende Art markirt, nämlich durch Aufkleben scharfkantiger Papierstreifen.

Die Capacität der Wasserthermometer bis zu der auf  $+4^{\circ}$  C. bezüglichen Marke wurde durch Wägung der mit Wasser von dieser Temperatur gefüllten ermittelt, die Größe der Gesamtausdehnung aus der durch Wägung des mit Quecksilber von  $0^{\circ}$  gefüllten Röhrenstückes erhaltenen



Zahl, unter Zugrundelegung des spec. Gewichtes 13,596 für das Quecksilber, berechnet.

Die von  $+4^{\circ}$  C. bis  $0^{\circ}$ , von dort bis  $-5^{\circ}$  C. und dann bis  $-10^{\circ}$  C. stattgefundenene Ausdehnung wurde aus der Gesammtheit dadurch ermittelt, daß die Abstände der Kanten der einzelnen zur Markirung der Niveauveränderungen aufgeklebten Papierstreifen mit Beihülfe einer Lupe gemessen wurden, und aus dem Verhältnisse dieser Zahlen zu der ganzen Länge der Ausdehnung diejenige für die dazwischenliegenden Punkte berechnet.

Die Ausdehnungscoëfficienten der angewandten Glasarten wurden, unter Zugrundelegung des einen der von Dulong und Petit angewandten Verfahrens, bestimmt. Zu diesem Zwecke wurden aus dem Glase kleine, den zu specifischen Gewichtsbestimmungen dienenden Pyknometern ähnliche, in eine feine Spitze endigende Gefäße angefertigt. Zur Füllung derselben mit Quecksilber wurden sie, mit Hülfe eines an dem unteren Ende ringförmig gebogenen Eisendrahtes, soweit in ein Gefäß mit Quecksilber eingetaucht, daß das Niveau desselben ungefähr  $12^{\text{mm}}$  über der untergetauchten Spitze stand. Aus den so vorgerichteten Gefäßen wurde die Luft unter der Glocke der Luftpumpe möglichst weit evacuirt; dann wurden dieselben mit den Gläsern voll Quecksilber anhaltend in einem Wasserbade auf  $100^{\circ}$  C. erwärmt, diese dann mit den nun vollständig mit Quecksilber gefüllten Gefäßen durch Einsenken in schmelzenden Schnee auf  $0^{\circ}$  abgekühlt. Die so mit Quecksilber von  $0^{\circ}$  gefüllten Gefäße wurden bei dieser Temperatur möglichst schnell, auf einer noch Zehntel eines Milligrammes mit großer Schärfe angehenden Waage gewogen, und dann vermittelst kleiner Drahtkörbchen in ein Wasserbad soweit eingesenkt, daß nur der oberste Theil der Spitze aus dem Wasser hervorragte. Um bei der nachfolgenden Erwärmung unabhängig von dem Barometerstande zu seyn, wurde das Wasser nur bis auf  $90^{\circ}$  C. erwärmt, um so mehr aber durch fleißiges Durcheinanderühren desselben Gleichmäßigkeit in allen Schichten be-

wirkt und diese hinreichend lange erhalten. Nach dem Erkalten wurden die Gefäße wieder gewogen. Aus der Differenz zwischen der nach dem Ausdehnungscoefficienten 0,018018 des Quecksilbers berechneten und der durch Wägung erhaltenen berechnete sich für die eine Glassorte die cubische Ausdehnung gleich 0,002625, für die andere gleich 0,002424. Ueberraschend war eine so große Differenz der Ausdehnungscoefficienten zweier dem Ansehen nach einander höchst ähnlicher Glassorten.

Möglich ist es, daß die geringe Verschiedenheit der Beobachtungsergebnisse untereinander ihren Grund in einer entsprechenden Differenz des Ausdehnungscoefficienten des Glases der einzelnen Wasserthermometer hat, sofern diese wenn auch aus denselben Glassorten gefertigt, doch schon vermöge ungleicher Behandlung im Feuer, oder ursprünglich ungleichartiger Mischung der Glassubstanz weder unter sich, noch mit der auf den Ausdehnungscoefficienten geprüften Portion desselben Glases vollkommen übereinstimmen. Nachstehend gebe ich nun die an vier Wasserthermometern direct erhaltenen Zahlen, indem ich noch bemerke, daß der größte Theil der Instrumente, die zu den Versuchen dienen sollten, zersprang, sobald die Temperatur unter  $-10^{\circ}$  herabging.

Thermometer No. I Ausdehnung bestimmt von  $+4^{\circ}$  bis  $-9^{\circ}$  C., Capacität desselben = 26,355 Grm. Wasser von  $+4^{\circ}$  C., scheinbare Ausdehnung dieser Wassermenge von  $+4^{\circ}$  C. bis  $-9^{\circ}$  C. = 0,0517292 Grm. Wasser, cubische Ausdehnung des

Glases für $13^{\circ}$ C. . . .	= 0,0089956	„	„
wahre Ausdehnung . . .	= 0,042733	„	„

Länge des die Gesamtausdehnung angegebenden Röhrenstückes = 47 Millimeter; diese vertheilen sich

von $+4^{\circ}$ C. bis	$0^{\circ}$ C.	=	4 <sup>mm</sup>
„	$0^{\circ}$ C. „	$-5^{\circ}$ C.	= 16,8 <sup>mm</sup>
„	$-5^{\circ}$ C. „	$-9^{\circ}$ C.	= 26,2 <sup>mm</sup>

Hieraus berechnet sich die Größe der Ausdehnung

von  $+4^{\circ}\text{C.}$  bis  $-0^{\circ}\text{C.} = 0,003637$  für  $1 = 0,000138$   
 $0^{\circ}\text{C.}$  „  $-5^{\circ}\text{C.} = 0,0132757$  „  $1 = 0,000718$   
 $-5^{\circ}\text{C.}$  „  $-9^{\circ}\text{C.} = 0,0238228$  „  $1 = 0,001621$

Aus diesen Constanten berechnet sich die Formel:

$$V = 1 + 0,00000842t + 0,000005443t^2 + 0,00000026932t^3.$$

Mit dieser Formel berechnet sich nun die Ausdehnung von Grad zu Grad:

		nach Despretz Pogg. Ann. Bd. 62 S. 285	nach Pierre Pogg. Ann. Bd. 86 S. 460
$+4^{\circ}\text{C.}$	Volum $\approx 1,0000000$	1,0000000	1,0000000
$+3^{\circ}\text{C.}$	„ $\approx 1,0000141$	1,0000083	1,0000055
$+2^{\circ}\text{C.}$	„ $\approx 1,0000407$	1,0000331	1,0000267
$+1^{\circ}\text{C.}$	„ $\approx 1,0000815$	1,0000730	1,0000631
$0^{\circ}\text{C.}$	„ $\approx 1,000138$	1,0001269	1,0001183
$-1^{\circ}\text{C.}$	„ $\approx 1,000211$	1,0002138	1,0002145
$-2^{\circ}\text{C.}$	„ $\approx 1,000303$	1,0003077	1,0003172
$-3^{\circ}\text{C.}$	„ $\approx 1,000418$	1,0004222	1,0004300
$-4^{\circ}\text{C.}$	„ $\approx 1,000513$	1,0005619	1,0005565
$-5^{\circ}\text{C.}$	„ $\approx 1,000713$	1,0006987	1,0007002
$-6^{\circ}\text{C.}$	„ $\approx 1,000897$	1,0009184	1,0008648
$-7^{\circ}\text{C.}$	„ $\approx 1,001109$	1,0011354	1,0010538
$-8^{\circ}\text{C.}$	„ $\approx 1,001350$	1,0013734	1,0012709
$-9^{\circ}\text{C.}$	„ $\approx 1,001621$	1,0016311	1,0015196

Thermometer No. II Ausdehnung bestimmt bis  $-9^{\circ}\text{C.}$

Capacität desselben 26,941 Grm. Wasser von  $+4^{\circ}\text{C.}$

scheinbare Ausdehnung dieser Wassermenge

$$\approx 0,052097 \text{ Grm.}$$

cubische Ausdehnung des Glases

$$\text{für } 13^{\circ}\text{C.} \dots \dots \dots \approx 0,009057 \text{ „}$$

$$\text{wahre Ausdehnung} \dots \dots \dots \approx 0,043040 \text{ Grm.}$$

Länge des die Ausdehnung angehenden Röhrenstückes  
 48,5 Millimeter; diese vertheilen sich

$$\text{von } +4^{\circ}\text{C.} \text{ bis } -0^{\circ}\text{C.} = 4,1^{\text{mm}}$$

$$\text{„ } 0^{\circ}\text{C.} \text{ bis } -5^{\circ}\text{C.} = 17,1^{\text{mm}}$$

$$\text{„ } -5^{\circ}\text{C.} \text{ bis } -9^{\circ}\text{C.} = 27,3^{\text{mm}}$$

Hieraus berechnet sich die Gröfse der Ausdehnung

$$\begin{aligned} \text{von } +4^{\circ} \text{ C. bis } 0^{\circ} \text{ C.} &= \overset{\text{grm.}}{0,0036384} \text{ für } 1 = \overset{\text{grm.}}{0,000137} \\ \text{" } 0^{\circ} \text{ C. " } -5^{\circ} \text{ C.} &= 0,0151749 \text{ " } 1 = 0,000709 \\ \text{" } -5^{\circ} \text{ C. " } -9^{\circ} \text{ C.} &= 0,0242266 \text{ " } 1 = 0,001621 \end{aligned}$$

Aus diesen Constanten berechnete Formel

$$V = 1 + 0,000008926 t + 0,000003187 t^2 + 0,000000266 t^3.$$

Die mit dieser Formel berechnete Ausdehnung giebt folgende Zahlen für die einzelnen Grade:

		Despretz	Pierre
+4° C.	Volum =	1,0000000	1,0000000
+3° C.	" =	1,0000144	1,0000083
+2° C.	" =	1,0000409	1,0000331
+1° C.	" =	1,0000811	1,0000730
0° C.	" =	1,000137	1,0001269
-1° C.	" =	1,000210	1,0002138
-2° C.	" =	1,000302	1,0003077
-3° C.	" =	1,000414	1,0004222
-4° C.	" =	1,000549	1,0005619
-5° C.	" =	1,000709	1,0006987
-6° C.	" =	1,000893	1,0009184
-7° C.	" =	1,001106	1,0011354
-8° C.	" =	1,001348	1,0013734
-9° C.	" =	1,001621	1,001631

Thermometer No. 8. Ausdehnung bestimmt bis  $-10^{\circ} \text{ C.}$

Capacität desselben 26,1605 Grm. Wasser von  $+4^{\circ} \text{ C.}$

scheinbare Ausdehnung dieser Wassermenge

$$= 0,059381 \text{ Grm. Wasser}$$

cupische Ausdehnung des

$$\text{Glases} \dots \dots \dots = 0,009613 \text{ "}$$

$$\text{wahre Ausdehnung} \dots \dots \dots = 0,049768 \text{ Grm. Wasser}$$

Länge des die Gesamtausdehnung angegebenden Röhrenstückes = 69 Millimeter, diese vertheilen sich

$$\text{von } +4^{\circ} \text{ C. bis } 0^{\circ} \text{ C.} = 5^{\text{mm}}$$

$$\text{" } 0^{\circ} \text{ C. " } -5^{\circ} \text{ C.} = 20,7^{\text{mm}}$$

$$\text{" } -5^{\circ} \text{ C. " } -10^{\circ} \text{ C.} = 43,3^{\text{mm}}$$

Hieraus berechnet sich die Gröfse der Ausdehnung:

von  $+4^{\circ}\text{C.}$  bis  $0^{\circ}\text{C.} \stackrel{\text{grm.}}{=} 0,0036063$  für  $1 \stackrel{\text{grm.}}{=} 0,000137$   
 „  $0^{\circ}\text{C.}$  „  $-5^{\circ}\text{C.} \stackrel{\text{grm.}}{=} 0,0149304$  „  $1 \stackrel{\text{grm.}}{=} 0,000708$   
 „  $-5^{\circ}\text{C.}$  „  $-10^{\circ}\text{C.} \stackrel{\text{grm.}}{=} 0,0312312$  „  $1 \stackrel{\text{grm.}}{=} 0,001902$

Aus diesen Constanten berechnete Formel

$$V = 1 + 0,0000079148t + 0,0000055618t^2 + 0,000000255t^3$$

Die mit dieser Formel berechnete Ausdehnung giebt folgende Zahlen für jeden Grad:

		Despretz	Pierre
$+4^{\circ}\text{C.}$	Volum $= 1,0000009$	1,0000000	1,0000000
$+3^{\circ}\text{C.}$	„ $= 1,0000137$	1,0000083	1,0000055
$+2^{\circ}\text{C.}$	„ $= 1,0000401$	1,0000331	1,0000267
$+1^{\circ}\text{C.}$	„ $= 1,0000806$	1,0000730	1,0000631
$0^{\circ}\text{C.}$	„ $= 1,000137$	1,0001269	1,0001183
$-1^{\circ}\text{C.}$	„ $= 1,000210$	1,0002138	1,0002145
$-2^{\circ}\text{C.}$	„ $= 1,000302$	1,0003077	1,0003172
$-3^{\circ}\text{C.}$	„ $= 1,000415$	1,0004222	1,0004300
$-4^{\circ}\text{C.}$	„ $= 1,000550$	1,0005619	1,0005565
$-5^{\circ}\text{C.}$	„ $= 1,000708$	1,0006987	1,0007002
$-6^{\circ}\text{C.}$	„ $= 1,000890$	1,0009184	1,0008648
$-7^{\circ}\text{C.}$	„ $= 1,001100$	1,0011354	1,0010538
$-8^{\circ}\text{C.}$	„ $= 1,001337$	1,0013734	1,0012709
$-9^{\circ}\text{C.}$	„ $= 1,001604$	1,001631	1,0015196
$-10^{\circ}\text{C.}$	„ $= 1,001902$		1,0018034

Thermometer No. IV. Ausdehnung bestimmt bis  $-10^{\circ}\text{C.}$

Capacität desselben  $= 26,71$  Grm. Wasser von  $+4^{\circ}\text{C.}$

scheinbare Ausdehnung dieser Wassermenge von  $+4^{\circ}\text{C.}$

bis  $-10^{\circ}\text{C.}$  . . . . .  $= 0,060751$  Grm.

cubische Ausdehnung des Glases für

$14^{\circ}\text{C.}$  . . . . .  $= 0,0098159$  „

wahre Ausdehnung . . . . .  $= 0,05093597$  Grm.

Länge des die Gesamtausdehnung angegebenden Röhrenstückes 70 Millimeter; diese vertheilen sich

von  $+4^{\circ}\text{C.}$  bis  $0^{\circ}\text{C.} = 5^{\text{mm}}$

„  $0^{\circ}\text{C.}$  „  $-5^{\circ}\text{C.} = 21^{\text{mm}}$

„  $-5^{\circ}\text{C.}$  „  $-10^{\circ}\text{C.} = 44^{\text{mm}}$

Hieraus berechnet sich die Gröfse der Ausdehnung:

20 \*

von  $+4^{\circ}$  C. bis  $0^{\circ}$  C.  $\stackrel{\text{grm.}}{=} 0,00363828$  für 1  $\stackrel{\text{grm.}}{=} 0,000136$   
 „  $0^{\circ}$  C. „  $-5^{\circ}$  C.  $\stackrel{\text{grm.}}{=} 0,01528074$  „ 1  $\stackrel{\text{grm.}}{=} 0,000708$   
 „  $-5^{\circ}$  C. „  $-10^{\circ}$  C.  $\stackrel{\text{grm.}}{=} 0,0320168$  „ 1  $\stackrel{\text{grm.}}{=} 0,001907$

Hieraus berechnete Formel

$$V = 1 + 0,000007541 t + 0,00000558427 t^2 + 0,00000025762 t^3.$$

Mit dieser Formel die Ausdehnung von Grad zu Grad berechnet, giebt folgende Zahlen:

		Despretz	Pierre
$+4^{\circ}$ C.	Volum $\stackrel{\text{grm.}}{=} 1,0000000$	1,0000000	1,0000000
$+3^{\circ}$ C.	„ $\stackrel{\text{grm.}}{=} 1,0000136$	1,0000083	1,0000055
$+2^{\circ}$ C.	„ $\stackrel{\text{grm.}}{=} 1,0000394$	1,0000331	1,0000267
$+1^{\circ}$ C.	„ $\stackrel{\text{grm.}}{=} 1,0000798$	1,0000730	1,0000631
$0^{\circ}$ C.	„ $\stackrel{\text{grm.}}{=} 1,000136$	1,0001269	1,0001183
$-1^{\circ}$ C.	„ $\stackrel{\text{grm.}}{=} 1,000209$	1,0002138	1,0002145
$-2^{\circ}$ C.	„ $\stackrel{\text{grm.}}{=} 1,000301$	1,0003077	1,0003172
$-3^{\circ}$ C.	„ $\stackrel{\text{grm.}}{=} 1,000414$	1,0004222	1,0004300
$-4^{\circ}$ C.	„ $\stackrel{\text{grm.}}{=} 1,000549$	1,0005619	1,0005565
$-5^{\circ}$ C.	„ $\stackrel{\text{grm.}}{=} 1,000708$	1,0006987	1,0007002
$-6^{\circ}$ C.	„ $\stackrel{\text{grm.}}{=} 1,000891$	1,0009184	1,0008648
$-7^{\circ}$ C.	„ $\stackrel{\text{grm.}}{=} 1,001101$	1,0011354	1,0010538
$-8^{\circ}$ C.	„ $\stackrel{\text{grm.}}{=} 1,0013487$	1,0013734	1,0012709
$-9^{\circ}$ C.	„ $\stackrel{\text{grm.}}{=} 1,001607$	1,001631	1,0015196
$-10^{\circ}$ C.	„ $\stackrel{\text{grm.}}{=} 1,001907$		1,0018034

## VII. Ueber die Schwingungen von Glasfäden, die an einem ihrer Enden befestigt sind; von Hrn. H. Valérius,

Prof. an d. Univ. zu Gent.

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus d. *Mém. de l'acad. belg. T. XVII.*)

1. Ich habe bemerkt, daß ein Glasfaden, der mit einem seiner Enden durch etwas Wachs an einem tönenden Körper befestigt ist, unter dem Einfluß dieses nicht nur schwingt

gen, sondern auch im Allgemeinen in verschiedene Abtheilungen (*concamérations*) zerfallen kann, die man mit dem Auge leicht unterscheidet, so gut wie die Knoten, welche sie von einander trennen. Ein einfacher Glasfaden gewährt also eine genaue Idee von der Art, wie sich die Knoten und Bäuche bei schwingenden Saiten bilden. Es ist sogar leicht, das Phänomen zu projeciren, und somit einem Auditorium auf einmal zu zeigen.

2. Die den Glasfäden mitgetheilten Schwingungen bieten verschiedene Eigenthümlichkeiten dar, die mir interessant genug erschienen, um sie speciell zu studiren.

3. Meine Versuche wurden mit Glasfäden gemacht, die eine Länge von acht bis zwei und achtzig Millimeter hatten. Als tönenden Körper bediente ich mich insgemein einer Stimmgabel, die das alte *la* der Orchester angiebt und ungefähr acht hundert achtzig einfache Schwingungen in der Secunde macht. Diese Stimmgabel war horizontal befestigt in einem Gestell von solcher Einrichtung, wie sie Hr. Lissajous bei seinem Apparat zum optischen Studium der Schwingungsbewegungen angewandt. Bei den Versuchen wurde die Stimmgabel so gestellt, daß entweder ihre Ebene horizontal war, oder so, daß dieselbe vertical war.

Um die Biegung durch sein eigenes Gewicht zu vermeiden, wurde der Faden immer lotbrecht aufgehängt, mit seinem freien Ende nach unten. Wenn bei dieser Stellung die Ebene der Stimmgabel horizontal lag, geschahen die Impulse, welche den Faden vibriren machten, immer winkelrecht gegen dessen Axe oder *transversal*; war dagegen die Ebene der Stimmgabel lothrecht gestellt, so geschahen die Impulse parallel der Länge des Fadens oder *longitudinal*. Kürze halber werde ich die Schwingungen des Fadens *transversale* oder *longitudinale* nennen, je nachdem sie durch gegen ihn winkelrechte oder parallele Impulse erregt wurden.

4. Die transversalen Schwingungen pflanzen sich mit geringerer Geschwindigkeit fort als die longitudinalen, und folglich geben sie immer, bei gleicher Länge des Fadens,

zu einer größeren Anzahl von Abtheilungen Anlaß, als die letzteren. Da es mir nun schien, daß die Gesetze der Schwingungen des Fadens desto leichter aufzufassen seyen, als die Zahl der Abtheilungen größer war, so wurden die meisten meiner Versuche mit Fäden angestellt, die durch transversale Impulse der Stimmgabel in Schwingung versetzt waren.

5. Um die Länge der Abtheilungen zu erfahren, hatte ich anfangs geglaubt, sie direct an dem Faden selbst zu messen. Allein ich mußte bald auf die directe Messung verzichten, weil sie, wenn man einigermaßen genaue Resultate erlangen will, Schwierigkeiten hat. Ich habe daher vorgezogen, das Bild des Fadens auf einen lothrechten Schirm zu werfen, das Bild darauf zu zeichnen und auf dieser Zeichnung den Abstand der Knoten zu messen.

6. Um das Bild des schwingenden Fadens zu projectiren, kann man entweder mit Sonneulicht oder mit dem Licht einer guten Lampe operiren.

Im ersten Fall verfährt man auf folgende Weise. Mittelst eines Heliostaten oder einer Lampe (*porte-lumière*) führt man ein cylindrisches Bündel Sonnenstrahlen horizontal in ein dunkles Zimmer ein. Der Durchmesser dieses Bündels muß die Länge des Fadens etwas übertreffen, damit dieser seiner ganzen Länge nach beleuchtet werden könne. In die Bahn dieser Strahlen bringt man den an der Stimmgabel aufgehängten Faden und weiterhin, in einem passenden Abstände, eine convergirende achromatische Linse, welche dann auf einem im conjugirten Brennpunkt des Fadens aufgestellten Schirm ein deutliches und umgekehrtes Bild dieses Fadens macht. Die Größe dieses Bildes hängt offenbar von der Lage des Fadens und von der Brennweite der Linse ab. Bei den meisten meiner Versuche waren die Dimensionen des Bildes etwa das Siebenfache von denen des Fadens. Diese Vergrößerung ist sehr zweckmäßig, wenn es sich darum handelt, die Schwingungen des Fadens einem ganzen Auditorium sichtbar zu machen. Dagegen ist sie zu groß, wenn man den Schwingungszustand des Fadens zeichnen



will, um den Abstand der Schwingungsknoten zu bestimmen; denn bei starken Vergrößerungen wird die Bestimmung der Lage dieser Knoten schwieriger und das Vergrößerungsvermögen der Linse verliert einen bedeutenden Theil seiner Vorzüge.

Nachdem man somit ein scharfes Bild von dem ruhenden Faden auf dem Schirm erhalten hat, versetzt man die Stimmgabel mittelst eines Violinbogens in Schwingung, und sieht dann auf dem Schirm ein neues Bild entstehen, das des vibrierenden Fadens; von dem man nun, indem man dessen Umrisse mit einem Bleistift folgt, eine genaue Zeichnung machen kann. Damit aber diese Operation wohl gelinge, muß man das Bild vollkommen unveränderlich machen, in Bezug, sowohl auf die Lage seiner Axe, als auf die gegen diese Axe winkelrechten Dimensionen. Zu dem Ende muß man einige Vorsichtsmaafsregeln treffen.

Zuvörderst muß man den Faden vor jedem Luftzug schützen und besonders vor dem, welcher aus der Oeffnung der Lampe (*porte-lumière*) hervordringt, denn die geringste Bewegung der Luft macht das Bild zitternd. Man macht den Faden unbeweglich, wenn man vor der Oeffnung der Lampe eine klare und farblose Glasplatte mit parallelen Flächen stellt.

Um die transversalen Dimensionen des Bildes unveränderlich zu machen, muß man die Schwingungsamplitude der Stimmgabel constant halten. Dies kann man nur durch Striche mit dem Violinbogen erreichen, die einander in zweckmäßigen Intervallen folgen. Diese Intervalle finden sich nach einigem Probiren, und alsdann erfüllt das Bild des Fadens die Bedingungen, daß man es zeichnen kann.

7. Zuweilen ist der Faden in einer solchen Stellung an der Stimmgabel befestigt, daß die Ebene ihrer Schwingungen nicht parallel ist der Ebene des Schirmes. Alsdann muß man den Schirm anders befestigen oder das Gestell der Stimmgabel ein wenig drehen. Zu anderen Malen geschieht es, daß die Stimmgabel dem Faden Impulse einprägt, von denen einige longitudinal, andere trans-

versal sind. In diesem Fall nimmt der Faden eine doppelte Schwingungsbewegung an und das Bild wird verworren. Um dies zu verhüten, muß man den Druck des Violinbogens auf die Stimmgabel verringern oder die Richtung des Fadens ein wenig ändern, indem man ihn um seinen Befestigungspunkt dreht. Auch kann es vorkommen, daß jeder Punkt des Fadens, statt sich in einer geraden Linie zu bewegen, einen kleinen Kreis oder eine Ellipse beschreibt. Wenn die Bahn ein Kreis ist, ist offenbar die Stellung des Fadens gegen den Schirm gleichgültig, wenn, wie wir voraussetzen, Faden und Schirm vertical sind. Ist dagegen die Bahn elliptisch, so muß man die Stimmgabel solchergestalt drehen, daß die große Axe der Ellipse dem Schirme parallel wird.

Damit endlich das Bild des Fadens sich möglichst gut vom Schirme abhebe, muß man Fäden von undurchsichtigem Glase anwenden. Indes gelingt der Versuch auch mit Fäden aus durchsichtigem Glase, wie ich sie anwende.

8. Will man mit dem Lichte einer Lampe arbeiten, so bedarf man einer zweiten convergirenden Linse. Man bringt die Flamme der Lampe in den Brennpunkt dieser Linse und operirt dann mit dem ausfahrenden parallelen Bündel, wie mit einem Bündel Sonnenstrahlen. Nur hebt sich dann das Bild nicht so gut ab, und es ist oft sehr schwierig eine gute Zeichnung davon zu machen.

Die Figg. 12 bis 19 Taf. III repräsentiren den Schwingungszustand von sieben Fäden von verschiedener Länge, successive befestigt an einer selben Stimmgabel, die das Orchester-la gab. Diese Fäden, welche aus einem Büschel (*aigrette*) herstammten, hatten ungefähr 0,1 Millimeter Dicke. Alle Projectionen wurden mit Sonnenlicht gemacht, und die Fäden waren solchergestalt befestigt, daß sie nur bei gegen ihre Axe winkelrechten Impulsen schwingen konnten.

Fig. 13 Taf. III bezieht sich auf einen Faden von 827 Länge. Sie repräsentirt den verwickeltesten Schwingungszustand, welcher mir mit den zu meinem Gebote stehenden Glasfäden zu erzeugen möglich war. Der Faden hat sieben Knoten dar, nämlich bei *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f* und *g*;

$a$  liegt dicht an der Stimmgabel  $D$ , und  $g$  in einem gewissen Abstände vom freien Ende des Fadens. Die Länge der verschiedenen Abtheilungen beträgt:  $Db = 102^{\text{mm}}$ ;  $bc = cd = de = ef = 84^{\text{mm}} = D$ ;  $fh = 102^{\text{mm}} = S_2$ ;  $gh = 27^{\text{mm}} = S_1$ .

Fig. 14 gilt für einen Faden von  $72^{\text{mm}}$ . Er hat fünf Knoten, nämlich in  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $f$  und  $g$  und fünf Abtheilungen, deren eine,  $Db$ , nahe bei der Stimmgabel, nicht vollständig ist. Die Abtheilungen haben folgende Längen:  $Db = 100^{\text{mm}}$ ;  $bc = cd = df = 93^{\text{mm}} = D$ ;  $fh = 107^{\text{mm}} = S_2$ ;  $gh = 29^{\text{mm}} = S_1$ .

Fig. 15 bezieht sich auf einen Faden von  $56^{\text{mm}}$ , zerfällt in fünf Abtheilungen mit fünf Knoten in  $D$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $f$  und  $g$ . Die Längen der Abtheilungen sind:  $Db = 100^{\text{mm}}$ ;  $bc = cf = 88^{\text{mm},5} = D$ ;  $fh = 107^{\text{mm}} = S_2$ ;  $gh = 26^{\text{mm}} = S_1$ . Die vorstehenden Dimensionen sind an der ursprünglichen Zeichnung gemessen; sie sind in der Copie ein wenig verändert.

Fig. 16 zeigt die Zerfällung eines Fadens von  $46^{\text{mm},5}$  in vier Abtheilungen. Es sind drei Knoten da; in  $b$ ,  $f$  und  $g$ . Die Abtheilung bei der Stimmgabel ist nicht vollständig.  $Db = 111^{\text{mm}}$ ;  $bf = 89^{\text{mm}} = D$ ;  $fh = 103^{\text{mm}} = S_2$ ;  $gh = 26^{\text{mm}} = S_1$ .

Fig. 17 zeigt die Zerfällung eines Fadens von  $30^{\text{mm},5}$  in drei Abtheilungen und dem Bruchtheil einer solchen nahe bei der Stimmgabel. Es sind drei Knoten da:  $Db = 106^{\text{mm}}$ ;  $fh = 100^{\text{mm}} = S_2$ ;  $gh = 26^{\text{mm}} = S_1$ .

Fig. 18 stellt den Schwingungszustand eines Fadens von  $18^{\text{mm},5}$  vor. Es giebt zwei Knoten, den einen in  $f$ , den andern in  $g$ .  $Df = 8^{\text{mm}}$ ;  $fg = 90^{\text{mm}}$ ;  $gh = 27^{\text{mm}}$ ;  $fg = 117^{\text{mm}}$ .

Fig. 19 endlich repräsentirt im Ganzen die Schwingung eines Fadens von etwa  $8^{\text{mm}}$  Länge. Es hat sich kein Knoten gebildet, allein, wie wir weiterhin zeigen werden, hat sich einer nahe bei der Stimmgabel zu bilden gesucht.

Die beiden folgenden Tafeln vereinigen die Resultate der fünf ersten Versuche und die einiger anderen, von denen später die Rede seyn wird.

Taf. I. Berechnung der Versuche, dabei den Fäden als unterstützt angesehen im ersten und zweiten Knoten, von der Stimmgabel aus.

Länge des Fadens	Länge des Bildes	Verh von 1	Zahl der Knoten	Verh von n	Verh von D <sub>0</sub>	D		S <sub>1</sub>		S <sub>2</sub>		Ton der Stimmgabel	Richtung der Impulse der Stimmgabel gegen die Fadenseite
						beob.	berechn.	beob.	berechn.	beob.	berechn.		
82	540	438	7	6	102	84	83,43	27	27	102	95,2	la <sub>3</sub>	quer <sup>1)</sup>
72	486	387	5	5	100	93	91	29	30	107	102	"	" <sup>2)</sup>
56	385	284	5	4	100	88,5	87,3	26	28,8	107	95	"	" <sup>3)</sup>
46,5	303	192	4	3	111	89	85,3	26	28	103	87,27	"	" <sup>4)</sup>
30,5	206	100	3	2	106	"	"	26	26,4	100	"	"	" <sup>5)</sup>
"	142	91	7	6	21	17,5	17,4	6	5,7	21	19,8	"	" <sup>6)</sup>
"	119	86	5	4	33	26,5	26,5	8	8,8	33	29	"	" <sup>7)</sup>
"	315	227,5	5	4	87,5	70	70	23	23	87,5	76	af <sub>3</sub>	längs <sup>8)</sup>
"	312	156	3	2	156	"	"	43	41,2	156	112	af <sub>1</sub>	quer <sup>9)</sup>

1.) Projection mit Sonnenlicht, Fig. 13 Taf. III. 2.) do. Fig. 14. 3.) do. Fig. 15. 4.) do. Fig. 16. 5.) do. Fig. 17.  
6.) Projection mit Lampenlicht. 7.) Projection desselben Fadens. 8.) Projection mit Sonnenlicht. 9.) Projection desselben Fadens.

Taf. H. Berechnung der Versuche, dabei den Faden als frei an beiden Enden betrachtet.

Länge des Fadens	Länge l des Bildes	Zahl der Knoten	Verh von n	Verh von D <sub>0</sub>	D		S <sub>1</sub>		S <sub>2</sub>		Ton der Stimmgabel	Richtung ihrer Impulse
					beob.	berechn.	beob.	berechn.	beob.	berechn.		
mm	mm			mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm		
82	540	7	7	102	84	83,9	27	26,7	102	103,8	la	quer <sup>1)</sup>
72	486	5	6	99	93	89	29	29,1	108	110	"	" <sup>2)</sup>
56	385	5	5	100	88,5	85,5	26	28,2	107	107	"	" <sup>3)</sup>
46,5	303	3	4	111	89	86,6	26	28,6	103	108	"	" <sup>4)</sup>
30,5	206	3	3	106	"	"	26	27,2	100	103	"	" <sup>5)</sup>
"	112	7	7	21	17,5	17,3	6	5,7	21	21,5	"	" <sup>6)</sup>
"	119	5	5	33	26,5	26,5	8	8,7	33	33	"	längs <sup>7)</sup>
"	315	5	5	87,5	70	70	23	23,1	87,5	87,5	ut <sub>3</sub>	quer <sup>8)</sup>
"	312	3	3	156	"	"	42	41,2	156	156	ut <sub>1</sub>	" <sup>9)</sup>

1) Projection mit Sonnenlicht, Fig. 13 Taf. III. 2) do. Fig. 14. 3) Fig. 15. 4) do. Fig. 16. 5) do. Fig. 17.  
6) Projection mit Lampenlicht. 7) Projection desselben Fadens. 8) Projection mit Sonnenlicht. 9) do. do.

10. Nach Erlangung der vorstehenden Resultate versuchte ich, ob sie bestimmten Gesetzen gehorchen würden. Mein erster Gedanke war: daß der Faden einfach nach den zuerst von Hrn. Lissajous i. J. 1850 <sup>1)</sup> experimentell erwiesenen Gesetzen elastischer Lamellen schwinde; allein ein einfacher Blick auf die Fig. 13, 14, 15 und 16 Taf. III zeigt, daß die Schwingungen des Fadens direct weder mit denen einer an beiden Enden freien Platte, noch mit denen einer an einem Ende freien und an dem andern gestützten Platte übereinkommen. In der That hätten im ersteren Fall die beiden äußersten Abtheilungen, an jedem der beiden Enden des Fadens, respective einander gleich seyn müssen, was nicht der Fall war; und im zweiten Fall hätten eben alle vollständigen Abtheilungen zwischen zwei successiven Knoten einander gleich seyn müssen bis auf die letzte, welche hätte kleiner seyn müssen. Allein auch dieses war nicht der Fall, weil die erste vollkommene Abtheilung, von der Stimmgabel ab, beständig größer war als die folgenden.

Allein wenn auch die Schwingungen des Fadens, in ihrer Gesamtheit betrachtet, nicht eintreten in einen der Fälle, die bei elastischen Lamellen vorkommen können, so scheint mir doch, daß es sich anders verhalte, wenn man bloß die Schwingungen desjenigen Theils vom Faden betrachtet, welcher, von der Stimmgabel ab, jenseits der ersten großen vollständigen Abtheilung liegt. In der That werden jenseits dieser ersten Abtheilung die Abstände zwischen zwei successiven Knoten einander gleich, und diese Abstände sind beständig größer als das Intervall, welches zwischen den beiden letzten Knoten auf Seite des freien Endes des Fadens vorhanden ist. Es scheint mir also, daß man denjenigen Theil des Fadens, der jenseits der ersten großen vollständigen Abtheilung liegt, oder, in gewissen Fällen, denjenigen, der, von der Stimmgabel ab, jenseits der ersten großen unvollständigen Abtheilung (in Fig. 14

1) *Ann. de chim. et de phys. Sér. III, T. XXX, p. 385.*

Taf. III. d. R.) gelegen ist, als eine an einem Ende unterstützte und am andern freien Lamelle betrachten könne.

11. Um diese Hypothese zu prüfen, wandte ich auf diesen Theil des Fadens die Gesetze an, welche Hr. Lissajous für den besagten Fall gegeben hat. Ich berechnete: 1) die Länge  $l$  der gleichen Abtheilungen, 2) den Abstand  $S_1$  zwischen dem freien Ende des Fadens und dem ersten Knoten, von diesem Ende ab; und 3) den Abstand  $S_2$  des freien Endes vom zweiten Knoten, von demselben Ende ab. Die zu diesen Rechnungen dienenden Formeln sind:

$$l = \frac{4l}{4n-3}, \quad S_1 = \frac{1216l}{4n-3}, \quad S_2 = \frac{5l}{4n-1}.$$

In diesen Formeln bezeichnet  $l$  die Länge des Fadens von der ersten, größten, vollständigen oder unvollständigen Abtheilung an bis bei der Stützgabel bis zum freien Ende des Fadens, und  $n$  repräsentirt die Anzahl der auf dieser Länge liegenden Knoten.

12. Die Resultate dieser Berechnungen sind in der Tabelle I S. 314 neben den beobachteten angegeben. Abgesehen einige Unregelmäßigkeiten, die zum Theil von der Unvollkommenheit der Zeichnung des Bildes des schwingenden Fadens herrühren, ist, wie man sieht, die Uebereinstimmung zwischen der Rechnung und Erfahrung ziemlich befriedigend innerhalb der Grenzen, wo die Formeln des Hrn. Lissajous anwendbar sind, d. h. sobald  $n$  wenigstens gleich 4 ist. Die Uebereinstimmung würde ohne Zweifel größer seyn, wenn nicht über die wahre Länge von  $S_1$  und demgemäß über die von  $S_2$  und  $l$  einige Unsicherheit herrschte. Diese Unsicherheit entspringt daraus, daß das freie Ende des schwingenden Fadens sich bei einigen meiner Versuche etwas schlecht zeichnen ließ. Allein die Hauptursache der Unterschiede zwischen Rechnung und Beobachtung muß in einem andern Umstande gesucht werden, den ich weiterhin angeben werde.

13. Es erübrigt noch, zu ermitteln, warum ein Theil des Fadens nicht Hrn. Lissajous' Gesetzen für die Schwin-

gungen elastischer Lamellen gehorcht. Ich glaube, daß dies von einer störenden Wirkung der Stimmgabel auf diesen Theil des Fadens herrührt.

Um diese Wirkung begreiflich zu machen, betrachte man eine schwingende Lamelle, die an beiden Enden frei und in zwei Punkten, wo sich beim Schwingen Knoten bilden, unterstützt ist. Um diese Lamelle in Schwingungen zu versetzen, genügt es, sie an einem ihrer Enden mit dem Violinbogen zu streichen. Die Lamelle geräth ins Schwingen, weil der Bogen das freie Ende, an dem er reibt, mitfortreißt, und weil dann der fortgerissene Theil der Lamelle, vermöge seiner Elasticität, in seine Gleichgewichtslage zurückkehrt, dieselbe überschreitet, aufs Neue auf sie zurückgeht, um sie abermals zu überschreiten und sofort. Klar ist, daß, wenn man eine Stimmgabel hätte, deren Schwingungen an Amplitude und Dauer genau denen des freien Endes der durch den Bogen in Schwingung versetzten Lamelle gleich wären, und man zwischen der Stimmgabel und dem freien Ende der Lamelle eine unveränderliche Verknüpfung herstellen könnte, die Stimmgabel vermöge ihrer Schwingungen ebenso geschickt seyn würde die Lamelle in Schwingungen zu versetzen wie der Bogen, oder anders gesagt, die Schwingungen der Lamelle würden gar nicht geändert werden, wenn man den Bogen durch die Stimmgabel ersetzte. Nun würden die Fäden bei unseren Versuchen genau unter den Bedingungen der schwingenden Platte stehen, wenn die Amplitude der Schwingungsbewegung, welche ihre Enden anzunehmen suchen, streng gleich wären der Amplitude der Oscillationen der Stimmgabel. Allein im Allgemeinen existirt diese Gleichheit nicht und die Schwingungsamplitude der Enden des Fadens, wenn er frei schwänge, ist kleiner oder größer als die Schwingungsamplitude der Stimmgabel.

Untersuchen wir zunächst, was im letzten Fall geschehen muß. Zu dem Ende seyen *A* und *B* (Fig. 20 Taf. III) die beiden Knoten, die sich auf Seite des an der Stimmgabel befestigten Endes des Fadens bilden würden, wenn



dieses Ende frei schwänge. Sey auch  $m$  die Amplitude der Oscillationen der Stimmgabel, welche Amplitude wir als kleiner als die des Faden-Endes annehmen. Unter diesen Bedingungen ist klar, daß wenn die Stimmgabel z. B. in  $m$  ist, der Faden nicht die Curve  $CBA$  beschreiben wird, sondern die Curve  $MOFA$ , welche die Gleichgewichtslage des Fadens in einem Punkte  $O$ , näher an der Stimmgabel als  $B$ , schneidet. Die Stimmgabel hat also den Effect, daß sie statt der beiden Abtheilungen, welche sich auf Seite des freien Faden-Endes zu bilden suchen, zwei andere Abtheilungen erzeugt, eine dicht bei der Stimmgabel kleiner als die, welche sie ersetzt, und die andere dagegen größer. Das Vorhergehende wird hinreichen die Schwingungsweise der in den Fig. 13, 15 und 17 abgebildeten Fäden begreiflich zu machen.

Wenn dagegen die Amplitude der Bewegung der Stimmgabel die des entsprechenden Faden-Endes übertrifft, so werden die beiden Abtheilungen, die sich zu bilden suchen, durch eine einzige und unvollständige ersetzt. Dieß ist der Fall bei den Fäden der Fig. 14 und 16 Taf. III. Die Amplitude der Schwingungsbewegung dieser einzigen Abtheilung ist immer beträchtlich.

14. Wenn die eben gegebenen Erklärungen über den störenden Einfluß der Stimmgabel richtig sind, so muß für alle Fäden beständig  $S_2$  gleich seyn dem Abstand der Stimmgabel vom ersten Knoten, von welchem ab die Abtheilungen  $= D$  anfangen, oder vielmehr, wenn sich nicht solche Abtheilungen bilden, muß, wie in Fig. 17 Taf. III,  $Db = bh$  seyn. Diese Schlüsse bestätigen sich nun durch unsere Versuche. In der That haben  $S_2$  und  $Db$  in den Figg. 13, 14, 15 und 16 einen beinahe gleichen Werth, etwas größer als 100, und überdieß ist in Fig. 17  $Db = 106$  und  $S_2 = 100$ .

15. Wenn endlich das Vorstehende richtig ist, muß man jeden Faden als eine an beiden Enden frei schwingende Lamelle betrachten können, bloß mit der Einschränkung, daß auf Seite der Stimmgabel die beiden Abtheilungen  $S_2$  ersetzt sind entweder durch eine einzige, vollstän-

dige oder unvollständige Abtheilung oder durch eine vollständige Abtheilung und eine andere die kleiner als  $S_1$  ist.

Dies findet wirklich statt, wovon ich mich überzeuge, indem ich auf meine Versuche die Formeln anwende, die Hr. Lissajous für den Fall einer an beiden Enden freier Lamelle giebt. Diese Formeln sind:

$$D = \frac{2l}{2n-1}, \quad S_1 = \frac{0,6668l}{2n-1}, \quad S_2 = \frac{5l}{4n-2}$$

wo  $l$  die Länge der Lamelle und  $n$  die Anzahl ihrer Knoten bezeichnen. Um diese Formeln auf meine Versuche anzuwenden, muß man, sobald die erste große Abtheilung auf Seite der Stimmgabel nicht vollständig ist, die nur eine vermehrte reelle Zahl der Knoten für  $n$  nehmen. Dies findet z. B. bei dem Faden der Fig. 14 Taf. II statt.

16. Die Resultate dieser Rechnung sind in Tabelle II S. 315 angegeben. Die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Erfahrung ist hier vollkommener als in Tabelle I. Dies muß so seyn, weil der beim Werth von  $l$  begangene Fehler notwendig kleiner ist, wenn man in die Rechnung die ganze Länge des Fadens einführt, als wenn dies nur mit einem Theil der Länge geschieht. Allein diese Uebereinstimmung ist bei weitem nicht so genügend, wie er bei Hrn. Lissajous' Versuchen mit elastischen Lamellen war. Dies rührt vor allem von der Veränderung her, welche die Abtheilungen erleiden, wenn der Faden nicht streng eine Länge gleich  $2S_1 +$  einer gewissen ganzen Zahl von  $D$  besitzt. In diesem Fall kann der Faden wohl durch die Stimmgabel zum Schwingen gezwungen werden; allein es ist klar, daß dann gewisse Abtheilungen, wenn nicht alle, mehr oder weniger verändert sind. Dieser Fall scheint sich nun bei mehreren unserer Versuche eingestellt zu haben, und dies erklärt die zuweilen ziemlich großen Unterschiede, welche wir zwischen den Resultaten der Rechnung und denen der Versuche gefunden haben.

17. Unterstützt wird das eben Gesagte über den störenden Einfluß der Stimmgabel auf die beiden ersten Abtheilungen des durch sie ins Schwingen versetzten Fadens

durch eine sehr sonderbare Erscheinung. Befestigt man nämlich an eine der Zinken der Stimmgabel eine Schweineborste von zweckmäßiger Länge ( $26^{\text{mm}}$  etwa für die Stimmgabel *ut<sub>3</sub>*), so vibriert diese Borste als Ganzes wie Fig. 19 Taf. III zeigt; und wenn die Schwingungsamplitude der Stimmgabel gering ist, bildet sich, in kleinem Abstände von dieser, ein Schwingungsknoten. Wenn aber diese Amplitude größer wird, bildet sich der Knoten nicht mehr, und die Borste bildet in ihren äußersten Ausbiegungen zwei Curven, die ihre Convexitäten gegen einander kehren und die, nachdem sie sich bis zu einem kleinen Abstände der Stimmgabel genähert haben, sich aufs neue von einander entfernen bis zum freien Ende der Borste. Der Einfluss der Stimmgabel ist hier unverkennbar; sie hat eine doppelte Wirkung: einerseits widersetzt sie sich der Bildung des Knotens und andererseits verringert sie die Bewegungsamplitude des freien Theils der Borste; denn es ist klar, daß der Befestigungspunkt dieser z. B. nicht nach der Linken fortgeführt werden kann, ohne nicht eine Kraft zu entwickeln, die dem freien Ende eine entgegengesetzte Bewegung einzuprägen sucht, d. h. ohne nicht die Schwingungsamplitude des freien Endes der Borste zu verringern. Beweis von dieser Verringerung giebt der Umstand, daß, wenn man den Knoten wiederherstellt, indem man dort, wo er sich zu bilden sucht, oder besser etwas tiefer gegen die Stimmgabel hin, die Borste berührt, nicht allein die Schwingungen der Borste nicht unterdrückt werden, sondern sie auch eine weit größere Amplitude als zuvor erlangen.

Derselbe Versuch gelingt auch, vielleicht noch auffallender, wenn man die Borste etwas verkürzt, so daß sie beim Schwingen in ihren äußersten Ausbiegungen zwei Curven bildet, die sich, von der Stimmgabel ab bis zum freien Ende der Borste, von einander entfernen, oder anders gesagt, so daß sich die Stimmgabel jeder Tendenz der Borste zur Bildung eines Knoten in der Nachbarschaft des schwingenden Körpers vollständig widersetzt.

18. Wenn ein Glasfaden, befestigt an einem Ende

an der Stimmgabel und frei an dem andern, wirklich nach denselben Gesetzen schwingt wie eine elastische Lamelle, so muß die Anzahl  $N$  der Vibrationen einer jeden Abtheilung sich umgekehrt verhalten wie der Quadrat der Länge  $D$  einer der gleichen Abtheilungen des Fadens. Beobachten wir also die Werthe von  $D$ , welche zweien Stimmgabeln entsprechen, einer, die  $ut_1$  giebt, und einer, die  $ut_2$  giebt, d. h. von denen die erste eine Schwingung macht, während die andere vier vollführt, und bezeichnen wir mit  $D_1$  und  $D_2$  die Längen der successiv erhaltenen gleichen Abtheilungen, so müssen wir haben  $D_1^2 : D_2^2 = 4 : 1$  oder vielmehr  $D_1 : D_2 = 2 : 1$ .

Um diese Folgerung zu prüfen, befestigte ich einen Glasfaden an einer Stimmgabel vom Ton  $ut_2$  und projecirte mittelst Sonnenlicht das Bild des Fadens, als er unter den Einfluß transversaler Impulse schwang. Der Faden theilte sich auf die in Fig. 15 Taf. III abgebildete Weise, nur mit dem Unterschiede, daß der erste Knoten  $10^{\text{mm}}$  von der Stimmgabel abstand, während in Fig. 15 der entsprechende Knoten dicht bei der Stimmgabel liegt. Das Bild des Fadens war  $315^{\text{mm}}$  lang;  $gh = 23^{\text{mm}} = S_1$ ;  $fh = 87^{\text{mm}},5 = S_2$ ;  $bc = cf = 70^{\text{mm}} = D$ .

Wenn man auf diesen Faden die Formeln für eine  $315^{\text{mm}}$  lange, an beiden Enden freie Lamelle, die fünf Knoten hat, anwendet, so findet man:  $S_1 = 23^{\text{mm}},1$ ;  $S_2 = 87^{\text{mm}},5$  und  $D = 70^{\text{mm}}$  d. h. genau dieselben Zahlen, welche der Versuch lieferte. Dieser Faden hatte also zufällig genau die erforderliche Länge, um unter dem Einfluß der Stimmgabel  $ut_2$  auf eine normale Weise zu schwingen und in sechs Abtheilungen zu zerfallen.

Hierauf befestigte ich denselben Faden an der Stimmgabel  $ut_1$  und zwar so, daß er wiederum unter dem Einfluß transversaler Impulse schwingen mußte: Der Faden theilte sich nach Art in Fig. 17. Die gesammte Länge des Bildes des schwingenden Fadens war nur noch  $312^{\text{mm}}$ . Die Vergrößerung war etwas geringer als beim vorigen Versuch. Vielleicht war auch der freie Theil des Fadens et-

was geringer im zweiten Fall als im ersten. Wie dem auch seyn mochte, war doch der Unterschied in der Länge der beiden Bilder wirklich so gering, daß er vernachlässigt werden konnte. Die Dimensionen der verschiedenen Theile des Bildes waren nun folgende:  $gh = S_1 = 42^{\text{mm}}$ ;  $bh = S_2 = 156^{\text{mm}}$ ;  $Db = 156^{\text{mm}} = S_2$ .

Nach der Theorie muß der Werth von  $S_1$  für die Stimmgabel  $ut_1$  das Doppelte seyn von dem für die Gabel  $ut_2$ . Da nun  $S_1$  für die letztere Stimmgabel 23 ist, so müßte es für die Stimmgabel  $ut_1$  gleich 46 seyn. Der Versuch gab 42, es ist also ein Unterschied von  $4^{\text{mm}}$  da. Da  $S_2$  für die Stimmgabel  $ut_2$  gleich 87,5, so müßte es für die Stimmgabel  $ut_1$  auf  $2 \times 87,5 = 175$  steigen. Der Versuch gab nur 156, also  $19^{\text{mm}}$  weniger. Offenbar sind diese beiden Unterschiede zu groß, um Beobachtungsfehlern zugeschrieben werden zu können. Wovon muß man sie nun herleiten? Einzig davon, daß der an der Stimmgabel  $ut_1$  befestigte Faden nicht die erforderliche Länge hatte, um nach der Theilungsweise, die er erlitt, normal und regelmäßig schwingen zu können. In der That, sollte der Faden an der besagten Stimmgabel normal, unter Bildung von drei Knoten, wie in Fig. 17, schwingen, hätte seine Länge vier Mal so groß seyn müssen als der Werth von  $S_2$  bei demselben Faden, befestigt an der Stimmgabel  $S_2$ , d. h. gleich  $4 \times 87,5 = 350^{\text{mm}}$ . Nun betrug die Länge des Fadens nur  $312^{\text{mm}}$ , und da die Theilungsweise mit drei Knoten die einzige war, die er annehmen konnte, so theilte er sich zwar nach dieser Weise, veränderte aber die normale Länge der Abtheilungen, verringerte sie im Verhältniß 350:312. Wenn diese Erklärung richtig ist, müssen die Werthe von  $S_1$  und  $S_2$  für den Fall, daß der Faden unter Einfluß der Stimmgabel  $ut_1$  schwingt, durch Multiplication mit  $\frac{350}{312}$  respective gleich werden dem Doppelten von  $S_1$  und  $S_2$  für die Stimmgabel  $ut_2$ . Dieß ist nun wirklich der Fall, wovon man sich leicht überzeugen kann. Aus dem Vorhergehenden können wir also schließen, daß die normalen Abtheilungen des Glasfadens, wie die der elastischen Lamellen, Schwin-

gungsmengen ausführen, die sich umgekehrt wie die Quadrate ihrer Längen verhalten.

19. Zu Anfange dieser Arbeit haben wir gesagt, daß, wenn die Impulse der Stimmgabel parallel sind der Axe des Glasfadens, sie sich mit größerer Geschwindigkeit fortpflanzen, als wenn sie winkelrecht gegen dieselbe geschehen. Wirklich werden die Abtheilungen des Fadens im ersten Falle länger als im zweiten.

Der Theorie nach ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der longitudinalen Impulse doppelt so groß als die der transversalen. Hr. Melde<sup>1)</sup> hat dieses Resultat bestätigt durch Versuche mit Fäden aus faseriger Materie, mittelst eines ziemlich complicirten Apparates, der in den erwähnten Abhandlungen beschrieben ist, auch nebst Abbildung und Erklärung, in J. Müller's *Lehrbuch der Physik*, (1868) 6ste Aufl. Bd. I, S. 414. Mehrere der Melde'schen Versuche kann man mittelst einer viel einfacheren Vorrichtung wiederholen, welche ich glaube hier angeben zu müssen, weil sie gute Dienste bei Vorlesungen thut. Man nimmt einen Seidenfaden von 1<sup>m</sup> bis 1<sup>m</sup>5 Länge und befestigt ihn mit etwas Wachs an einem seiner Enden an eine Stimmgabel; am anderen Ende befestigt man ein Stückchen Wachs, um dem Faden eine schwache Spannung zu geben. Hierauf läßt man den Faden über einen Haken oder eine kleine von einem Stativ getragene Rolle geben, um dem zwischen dem Haken und der Stimmgabel liegenden Theil des Fadens eine horizontale Richtung zu geben. Um dann den Faden in Schwingungen zu versetzen, braucht man nur die Stimmgabel ertönen zu lassen und den Haken langsam zu entfernen, so daß der horizontale Theil des Fadens immer mehr verlängert wird. Wenn die Schwingungen der Stimmgabel im Sinne der Axe des Fadens geschehen, so findet man bald eine Lage des Hakens, bei welcher der horizontale Theil des Fadens mit einer merkwürdigen Amplitude schwingt, einen Bauch und zwei Knoten bildet, von denen der eine nahe bei der Stimmgabel und der andere nahe bei dem

1) Pogg. Ann. Bd. CIX, S. 193 und Bd. CXI, S. 513.

Punkte liegt, wo der Faden auf dem Haken ruht. Wenn man alsdann die Ebene der Stimmgabel um  $90^\circ$  dreht, den horizontalen Theil des Fadens aber unverändert läßt, so sieht man, daß er in zwei gleiche Abtheilungen zerfällt, was offenbar beweist, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der longitudinalen Impulse doppelt so groß ist wie die der transversalen.

20. Ich wollte wissen, ob das in Rede stehende Gesetz auch auf Glasfäden anwendbar sey. Zu dem Ende machte ich zwei Versuche mit einem selben Faden, befestigt an einer Orchester-Stimmgabel bald so, daß er transversal schwang, bald so, daß seine Schwingungen unter dem Einfluß longitudinaler Impulse geschahen. Ich projectirte die beiden Schwingungsumstände des Fadens mittelst Lampenlicht und machte Zeichnungen davon.

Das Bild des Fadens, wenn es transversal schwang, hatte eine Länge von  $112^{\text{mm}}$ . Der Faden schwang nach der Theilungsweise der Fig. 13 Taf. III. Er hatte sieben Knoten und folglich war  $n = 7$  und  $l = 112$ ;  $Db = 21$ ;  $bc = cd = de = ef = 17,5 = D$ ;  $fh = 21 = S_2$ ;  $gh = 6 = S_1$ . Wendet man die Formeln für elastische, an beiden Enden freie Lamellen auf diesen Faden an, so hat man  $D = 17,24$ ;  $S_2 = 20$ ;  $S_1 = 6,6$ . Diese Unterschiede zwischen Rechnung und Erfahrung zeigen an, daß der Faden eine nicht ganz mit der Höhe der Stimmgabel übereinkommende Länge hatte und daher etwas gezwungen schwang.

Das Bild desselben Fadens, als er so an der Stimmgabel befestigt war, daß er longitudinale Impulse empfing, hatte eine Länge von  $119^{\text{mm}}$ , statt 112, entweder weil der freie Theil des Fadens etwas größer war als beim ersten Versuch, oder weil die Vergrößerung von einem Versuch zum andern nicht dieselbe blieb. Wir sehen indessen ab von dem Unterschied von  $7^{\text{mm}}$  in der Länge beider Bilder. Das neue Bild des schwingenden Fadens zeigte fünf Knoten, so daß also der Faden nach Art der Fig. 15 Taf. III schwang. Directe Messungen gaben:  $Db = 33$ ;  $bc = cf = 26,5 = D$ ;  $fh = 33 = S_2$ ;  $gh = 9 = S_1$ ;  $l = 119$  und  $n = 5$ .



Wenn man Hrn. Lissajous' Formeln für elastische, an beiden Enden freie Lamellen auf diesen Faden anwendet, so findet man  $D = 26,5$ ;  $S_1 = 8,66$  und  $S_2 = 33$ . Die Uebereinstimmung dieser Resultate mit denen der Erfahrung kann nicht genügender seyn. Wir nehmen also an: *dass die Schwingungen eines Glasfadens, der mit einem Ende an einem tönenden Körper befestigt und an dem andern frei ist, nach denselben Gesetzen erfolgen wie die einer elastischen Lamelle, es mögen diese Schwingungen aus transversalen oder aus longitudinalen Impulsen entspringen.*

Wenn die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Impulse sich verdoppelt, sobald diese aus transversalen in longitudinale übergehen, so könnte man anfangs glauben, dass  $D$  im Bilde der longitudinalen Schwingungen doppelt so groß seyn müsste wie das  $D$  im Bilde der transversalen Schwingungen. Allein das ist nicht der Fall, weil das Doppelte von  $D$  im letzteren Bilde 33 ist und nicht 26,5. Zwischen den beiden Werthen von  $S_1$  und  $S_2$  der beiden Bilder findet man ähnliche Unterschiede. So hat man, für longitudinale Schwingungen,  $S_1 = 9$  statt 12, und  $S_2 = 33$  statt 42. Allein, wie schon gezeigt, sind diese Unterschiede leicht zu erklären; und was unsere beiden Versuche betrifft, so muß man sie in Bezug auf das Gesetz, um dessen Bestätigung es sich handelt, folgendermaßen auslegen:

Nimmt man als Ausgangspunkt die für die longitudinalen Schwingungen des Fadens von  $119^{\text{mm}}$  geltenden Data, welche sehr gut mit der Theorie übereinstimmen und auf fast normale Schwingungen hindeuten, so muß, wenn das Gesetz richtig ist, ein anderer Faden, damit er, beim transversalen Schwingen nach Art der Fig. 13 Taf. III,  $S_1 = 4,5$ ;  $D = 13,25$  und  $S_2 = 16,5$  gebe, d. h. damit er in Abtheilungen zweimal kleiner als die den longitudinalen Schwingungen entsprechenden zerfalle, offenbar eine Länge haben  $= 2 \times 16,5 + 4 \times 13,25 = 86^{\text{mm}}$ . Nun hatte in unserem Versuche der Faden bei den transversalen Schwingungen eine Länge von  $112^{\text{mm}}$  und zeigte genau die Theilungsart, welche wir eben für den Faden von  $86^{\text{mm}}$  nachwiesen.



Die Abtheilungen des Fadens von  $112^{\text{mm}}$  müssen also in dem Verhältniss  $112:86$  zu groß seyn, und wenn wir sie in diesem Verhältniss reduciren, müssen wir die Werthe von  $S_1$ ,  $S_2$  und  $D$  finden, welche dem Faden von  $86^{\text{mm}}$  angehören. Ueberdies müssen diese Werthe die Hälfte seyn von den entsprechenden Werthen des Fadens von  $119^{\text{mm}}$  beim longitudinalen Schwingen. Diefs ist nun wirklich in sehr genügender Weise der Fall. Denn 6, 21 und 17,5 im Verhältniss  $112:86$  reducirt, geben: 4,6, 16,12 und 13,4, d. h. Zahlen welche nahezu halb so groß sind, wie die entsprechenden Werthe beim Faden von  $119^{\text{mm}}$  in unserem zweiten Versuch. Die Uebereinstimmung würde noch vollständiger seyn, wenn die transversalen Schwingungen des Fadens von 112 etwas weniger anomal gewesen wären. Wir glauben also, daß das Gesetz, welches Hr. Melde für schwach gespannte Fäden nachgewiesen hat, eben so gültig ist für Glasfäden, die an einem Ende frei und an dem anderen an einem tönenden Körper befestigt sind.

21. Von allen Schwingungsweisen eines an einer Stimmgabel befestigten Fadens hat diejenige, wo der Faden als Ganzes schwingt, die größte Amplitude und die längste Dauer. Analoges gilt von den Schweineborsten oder Pferdehaaren (*styles de soie de porc ou de crin de cheval*), welche, wenn sie bei gehöriger Länge schwingen, zu denselben Phänomenen wie die Glasfäden Anlaß geben, bloß mit dem Unterschied, daß die Abtheilungen größer sind. Die anzuwendende Länge, um eine Borste (*style*) als Ganzes schwingend zu erhalten, wechselt mit der Höhe des Tones, welchen der tönende Körper giebt, und mit der Natur und Dicke der Borste. Soll die Borste zum Aufzeichnen der Schwingungen des mit ihm verknüpften tönenden Körpers dienen, so ist unumgänglich, daß sie die Länge habe, um die es sich handelt; man bestimmt sie durch den Versuch. Ist es mit Sorgfalt geschehen, so kann man durch einen einzigen Strich des Violinbogens mit einer an der Orchester-Stimmgabel befestigten Borste eine Zeichnung von

mehr als sechs tausend einfachen Schwingungen erhalten, und diese ist ausgezeichnet durch Amplitude, Schärfe und Regelmäßigkeit. Zur Zeit, als ich die Ehre hatte, der Akademie meine Notiz über ein auf die Anwendung der Stimmgabel begründetes elektrisches Chronoskop mitzutheilen<sup>1)</sup>, war mir dieser Umstand noch nicht bekannt. Wie dem auch sey, so scheint er mir doch geeignet, den Werth des besagten Apparats zu erhöhen.

22. Um eine Idee zu geben von der Länge, welche eine Schweineborste haben muß, um die weitesten und dauerhaftesten Schwingungen zu machen, mag gesagt seyn; daß diese Länge gefunden wurde gleich etwa 26<sup>mm</sup> für die Stimmgabel  $ut_2$  des Lissajous'schen Apparates, gleich 42<sup>mm</sup> für die Stimmgabel  $ut_1$  desselben Apparats und nur gleich 9<sup>mm</sup> für eine quadratische Messingscheibe von 26<sup>cm</sup> Seite, die in der Mitte befestigt war und ihren tiefsten Ton gab. Ob die Borste die richtige Länge habe, erkennt man daran, daß sie beim Schwingen in ihren äußersten Lagen zwei Curven bildet, die sich, von der Stimmgabel oder dem tönenden Körper selbst ab, von einander entfernen. Wenn dagegen diese beiden Curven, von dem tönenden Körper ab, sich erst bis zu einem kleinen Abstand nähern, um sich darauf bis zum freien Ende der Borste von einander zu entfernen, so ist dieselbe zu lang. Bei einer etwas geringeren Länge schwingt die Borste nicht nur länger (45 Secunden wenigstens, wenn sie an der Stimmgabel  $ut_1$  befestigt ist), sondern auch mit viel beträchtlicherer Amplitude.

23. Das Vorhergehende erklärt auch die Schwierigkeiten, welche man in der Aufzeichnung der Schwingungen der Membrane des Phonautographen der HH. Scott und König häufig antrifft. Es ist nämlich klar, daß diese Aufzeichnung unmöglich wird, wenn die beiden Töne, welche die Membrane schwingend machen, Borsten von sehr verschiedener Länge erfordern.

24. Daraus endlich, daß die Schwingungen einer Borste als Ganzes, wie klein sie auch seyn mögen, immer voll-

1) Siehe Ann. Bd. 126 S. 470.

kommen sichtbar sind, geht hervor, daß eine Borste, sobald sie nur die gehörige Länge hat, uns zur Versichtbarung der kleinsten Schwingungs-Bewegungen gewisser tönender Körper, wie Scheiben, Glocken etc. das beste Mittel darbietet.

25. Es erübrigt uns noch zu untersuchen, welche Umstände bewirken, daß jedes Molecül des schwingenden Fadens bald eine gerade Linie, bald einen Kreis oder eine Ellipse beschreibt, und was im ersteren Fall die Lage der Schwingungsebene bedinge. Diese Fragen sollen Gegenstand einer zweiten Arbeit seyn.

26. Zusammengefaßt, glaube ich in vorstehender Abhandlung bewiesen zu haben:

1. Daß, zwischen gewissen Gränzen, Glasfäden von verschiedener Länge, die mit dem einen Ende an einem selben tönenden Körper befestigt und mit dem anderen frei sind, entweder transversal oder longitudinal schwingen können, und daß sie, je nach ihrer Länge, nach derselben Theilungsweise, zu *normalen* oder zu *reducirten* oder zu *anormalen* oder *unregelmäßigen Abtheilungen* Anlaß geben.

Unter *normalen* Abtheilungen verstehe ich diejenigen, die nur von der Natur und der Dicke des Fadens abhängen, sowie von der Dauer jeder einfachen Schwingung des tönenden Körpers.

*Reducirt* nenne ich die Abtheilungen eines Fadens, wenn sie gleich sind den normalen Abtheilungen derselben Art, verringert oder vergrößert alle in demselben Verhältniß.

Endlich nenne ich *unregelmäßig* oder *anormal* die Abtheilungen eines Fadens, wenn sie unter einander nicht mehr in denselben Verhältnissen stehen, wie die analogen normalen.

2. Daß die Längen der normalen und reducirten Abtheilungen strenge denselben Gesetzen gehorchen wie die Längen der Abtheilungen elastischer, an beiden Enden frei schwingender elastischer Lamellen, vorausgesetzt, daß man

bei den Schwingungen der Glasfäden den störenden Einfluß des tönenden Körpers in Rechnung ziehe.

3. Dafs bei Glasfäden von gleicher Dicke die Anzahl der Schwingungen in der Secunde sich umgekehrt verhält wie das Quadrat der Länge der normalen Abtheilungen derselben Art.

4. Endlich, dafs bei Glasfäden die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der longitudinalen Impulse doppelt so groß ist wie die der transversalen.

Ueberdies lehrte ich die Regel kennen, nach welcher man am besten die Länge der zur Aufzeichnung der Vibrationen bestimmten Borsten ermittelt; und ich zeigte, dafs Borsten von gehöriger Länge, vermöge der großen Amplitude ihrer Oscillationen das empfindlichste Mittel darbieten, die kleinsten Schwingungsbewegungen gewisser tönender Körper, wie Scheiben, Glocken etc. nachzuweisen und sichtbar zu machen.

Endlich beschrieb ich eine der einfachsten Vorrichtungen, um die Bildung der Schwingungsknoten bei fadenförmigen Körpern darzuthun. Diese Vorrichtung, die mir bei öffentlichen Vorlesungen gute Dienste zu leisten scheint, hat vor dem Melde'schen Apparat den großen Vorzug, dafs sie auf alle tönenden Körper und ohne dieselben zu verändern, anwendbar ist.

Gent, 28. Juni 1864.

### **VIII. *Ueber die relativen Intensitäten des directen und zerstreuten Sonnenlichtes; von R. Clausius.***

(Aus dem *Phil. Mag.* Juli 1866; vom Hrn. Verf. mitgetheilt.)

**I**n den *Proceedings of the Royal Society* für Februar (und in deutscher Uebersetzung im Junihefte dieser Annalen) befindet sich ein interessanter Aufsatz von den HH. Roscoe

und Baxendell »Ueber die relativen chemischen Intensitäten des directen und zerstreuten Sonnenlichtes«, worin auch meine theoretischen Untersuchungen über die Lichtzerstreuung in der Atmosphäre erwähnt sind. Es sey mir gestattet, einige Bemerkungen, zu welchen dieser Aufsatz mir Veranlassung giebt, mitzutheilen.

Die Verfasser haben aus Beobachtungen, die theils von ihnen selbst in England, theils von Hrn. Wolkoff zu Heidelberg angestellt sind, das Verhältniß zwischen den chemischen Intensitäten des directen Sonnenlichtes und des diffusen Tageslichtes bestimmt. Die so erhaltenen Werthe haben sie dann in der folgenden Tabelle mit den Ergebnissen einer Rechnung zusammengestellt, welche ich unter der Voraussetzung, daß die Lichtreflexion in der Atmosphäre durch Wasserbläschen bewirkt werde, ausgeführt habe <sup>1)</sup>.

**Verhältniß zwischen den chemischen Intensitäten des directen  
Sonnenlichtes und des diffusen Lichtes.**

Sonnenhöhe	berechnet	beobachtet		
	(Clausius)	Heidelberg	Cheetham Hill	Owens College
20°	0,490	0,350	0,19	0,10
25°	0,896	0,480	0,20	0,11
30°	1,320	0,650	0,23	
35°	1,690	0,820	0,26	
40°	2,032	1,00		
50°	2,634	1,37		
60°	3,129	1,60		

Da die unter der Rubrik »berechnet« stehenden Zahlen mit den aus den Beobachtungen abgeleiteten Zahlen nicht übereinstimmen <sup>2)</sup>, so haben sie daraus den Schluß gezogen,

1) Crelle's Journal Bd. XXXIV und XXXVI und diese Annalen Bd. LXXII, S. 294.

2) Ich muß hierbei bemerken, daß in dieser Tabelle noch ein Versehen vorkommt. Ich habe den Stand der Sonne dadurch bestimmt, daß ich ihre Zenithdistanz angegeben habe, und in der Tabelle sind die Zahlen, welche sich auf die Zenithdistanzen 80°, 75°, 70° etc. beziehen, so angeführt, als ob sie sich auf die Sonnenhöhen 20°, 25°, 30° etc. bezögen, anstatt auf die Sonnenhöhen 10°, 15°, 20° etc. Wäre diese Ver-

»dass der Einfluss der Atmosphäre auf die brechbarsten und chemisch wirksamen Sonnenstrahlen durch Gesetze geregelt wird, welche gänzlich verschieden sind von denen, welche sich auf die Hypothese der Reflexion durch kleine Wasserbläschen stützen.«

Diesen Schluss kann ich nicht als richtig zugeben, weil die aus meiner Rechnung hervorgegangenen Zahlen ihrer Bedeutung nach nicht in der Weise benutzt werden dürfen, wie es hier geschehen ist, sondern die Vergleichung der Beobachtung mit der Theorie in ganz anderer Weise ausgeführt werden muß.

Bei Anführung meiner Zahlen habe ich ausdrücklich gesagt (s. diese Ann. Bd. LXXII, S. 308), dass sie nicht bloß auf der Hypothese, dass die Reflexion von Wasserbläschen bewirkt wird, beruhen, sondern dass bei ihrer Berechnung noch mehrere andere Annahmen gemacht sind, von denen ich hier folgende als die wichtigste hervorheben will.

In meinen allgemeinen Formeln kommt ein Coëfficient vor, welcher von dem Grade der Durchsichtigkeit der Atmosphäre abhängt. Dieser Coëfficient kann zu verschiedenen Zeiten und an verschiedenen Orten sehr verschiedene Werthe haben, indem selbst dann, wenn der Himmel immer als wolkenfrei vorausgesetzt wird (was in den Formeln geschehen ist), der Grad der Durchsichtigkeit der Atmosphäre doch sehr verschieden seyn kann. Der Coëfficient muß also für jede Beobachtungsreihe, welche man mit den Ergebnissen der Theorie vergleichen will, erst besonders bestimmt werden. Ich habe am Schlusse meines Aufsatzes sogar gesagt, dass dieser Coëfficient für verschiedene Strahlengattungen verschieden seyn muß, indem die Atmosphäre nicht die Strahlen aller Farben gleich gut durchläßt. Es ist bekannt, dass die blauen Strahlen von der Atmosphäre weniger gut durchgelassen werden, als die rothen, und danach ist zu vermuthen, dass die chemisch activen

wechselung nicht gemacht, so würden die Differenzen zwischen den berechneten und beobachteten Werthen noch größer ausgefallen seyn, als die Tabelle sie zeigt.

Strahlen, welche noch stärker brechbar sind, als die blauen, noch weniger gut durchgelassen werden, als diese. Bei der numerischen Rechnung, welche ich ausgeführt habe, um von den Anwendungen der Formeln ein Beispiel zu geben, habe ich für den Coefficienten einen Werth gewählt, welcher sich aus Beobachtungen über die strahlende Wärme als ein ungefährer Mittelwerth ergeben hat; aber diesen Werth darf man nicht als einen ein- für allemal gültigen ansehen.

Wenn man bei einer theoretischen Bestimmung der Lichtintensitäten in der Atmosphäre alle mitwirkenden Umstände in Betracht zieht, so wird die Rechnung sich daher hier auf eine andere Art auswirken.

Man nehme an, daß eine horizontale Flächeneinheit erhalten würde, wenn die Atmosphäre vorhanden wäre. Denkt man sich dann die Sonne in einer beliebigen Höhe  $\vartheta$  stehend, und nimmt wieder an, daß keine Atmosphäre vorhanden wäre, so wird die Lichtmenge, welche die Flächeneinheit unter diesen Umständen erhalten würde, dargestellt durch  $\sin \vartheta$ .

Nimmt man nun endlich die Atmosphäre als vorhanden an, so wird das Licht der Sonne beim Durchgang durch dieselbe geschwächt, und die Flächeneinheit des Erdbodens erhält daher weniger Licht von der Sonne. Wenn man der Einfachheit wegen das Licht der Sonne als homogen voraussetzt, so kann man die wirklich ankommende Lichtmenge, welche mit  $S$  bezeichnet werden möge, durch folgende Gleichung bestimmen:

$$(1) \quad S = \sin \vartheta \cdot e^{-\frac{a}{\sin \vartheta}},$$

wo  $e$  die Basis der natürlichen Logarithmen bedeutet, und  $a$  der oben erwähnte Coefficient ist, welcher von dem Grade der Durchsichtigkeit der Atmosphäre abhängt.

## Die Differenz

$$\sin \vartheta - \sin \vartheta \cdot e^{-\frac{\alpha}{\sin \vartheta}}$$

stellt den Verlust dar, welchen das directe Sonnenlicht durch den Einfluß der Atmosphäre erlitten hat. Nimmt man nun an, daß diese Lichtmenge dem directen Sonnenlichte dadurch entzogen ist, daß sie von irgend welchen Bestandtheilen der Atmosphäre *reflectirt* ist, so muß dieses Licht (entweder unmittelbar, oder nachdem es noch mehrere Reflexionen in der Atmosphäre erlitten hat) als diffuses Licht zum Theil zum Erdboden gelangen, zum Theil in den Weltenraum ausgestrahlt werden. Es fragt sich nun, welcher Bruchtheil dieser Lichtmenge zum Erdboden gelangt, und bei der Beantwortung dieser Frage kommt die Natur derjenigen Bestandtheile der Atmosphäre, welche die Reflexion bewirken, in Betracht. Wir wollen diesen Bruch, welcher je nach dem Stande der Sonne verschieden seyn muß, und somit als eine Function von  $\vartheta$  anzusehen ist, mit  $Z$  bezeichnen. Dann wird die Lichtmenge, welche als diffuses Licht vom Himmel auf die Flächeneinheit des Erdbodens gelangt, und welche mit  $H$  bezeichnet werden möge, bestimmt durch die Gleichung:

$$(2) \quad H = \sin \vartheta \left( 1 - e^{-\frac{\alpha}{\sin \vartheta}} \right) Z.$$

Durch Division der Gleichungen (1) und (2) erhält man das gesuchte Verhältniß zwischen dem directen Sonnenlichte und dem diffusen Lichte des Himmels, nämlich:

$$(3) \quad \frac{S}{H} = \frac{e^{-\frac{\alpha}{\sin \vartheta}}}{1 - e^{-\frac{\alpha}{\sin \vartheta}}} \cdot \frac{1}{Z}.$$

Die GröÙe  $Z$  hängt, wie schon gesagt, vorzugsweise von der Natur der reflectirenden Bestandtheile ab. Solche Verschiedenheiten des Coëfficienten  $\alpha$ , wie sie bei klarem Wetter vorkommen können, haben auf die GröÙe  $Z$  einen so geringen Einfluß, daß man diese GröÙe bei einer an-



genäherten Rechnung als von  $a$  unabhängig ansehen kann. Unter der Voraussetzung, daß die Reflexion von Wasserbläschen bewirkt wird, ergeben sich aus meinen früher veröffentlichten Rechnungen folgende Werthe für  $Z$ :

$\varphi$	20°	25°	30°	35°	40°	50°	60°
$Z$	0,575	0,606	0,632	0,654	0,673	0,701	0,721

Diese Werthe wollen wir hier anwenden.

Wir wollen nun die größte der drei oben angeführten Beobachtungsreihen, nämlich die, welche die Heidelberger Beobachtungen enthält, mit der theoretischen Formel vergleichen. Zu dem Zwecke muß zuerst aus einem der Beobachtungswerthe von  $\frac{S}{H}$  der Coëfficient  $a$  mittelst der Gleichung (3) bestimmt werden. Wir wollen dazu den Werth benutzen, welcher der Sonnenhöhe 40° entspricht, weil 40° gerade die Mitte des von 20° bis 60° reichenden Beobachtungsintervalles bildet. Dieser Werth von  $\frac{S}{H}$  ist 1,00, und daraus ergibt sich:

$$a = 0,586.$$

Setzt man diese Zahl für  $a$  in die Gleichung (3) ein, so kann man  $\frac{S}{H}$  für andere Sonnenhöhen berechnen, und erhält folgende Werthe, welche wieder mit den beobachteten Werthen zusammengestellt werden mögen.

Sonnenhöhe	berechnet	beobachtet
20°	0,38	0,35
25°	0,55	0,48
30°	0,71	0,65
35°	0,86	0,82
40°	1,00	1,00
50°	1,24	1,37
60°	1,43	1,60

Wenn man bedenkt, daß bei dieser Rechnung noch manche mitwirkende Umstände unberücksichtigt gelassen sind, und daß auch den Beobachtungen keine vollkommene Genauigkeit zuzuschreiben ist, so wird man die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Werthen genügend finden. Es ist also durchaus kein Grund

vorhanden, zu sagen, durch diese Beobachtungen werde die Hypothese, daß die Reflexion durch Wasserbläschen bewirkt wird, widerlegt.

Ich glaube überhaupt, daß Vergleichen dieser Art wenig geeignet sind, über die Richtigkeit oder Unrichtigkeit dieser Hypothese zu entscheiden. Die GröÙe  $Z$  variiert, wie die obige kleine Tabelle zeigt, nicht stark mit der Sonnenhöhe, und auch bei einer anderen Annahme über die Natur der reflectirenden Bestandtheile würde man für diese GröÙe Werthe erhalten, die mit der Sonnenhöhe nicht stark variieren, und daher von den in jener Tabelle enthaltenen nicht sehr abweichen können. Der Bruch  $\frac{S}{H}$  dagegen variiert sehr stark mit der Sonnenhöhe, und scheinbar geringe Aenderungen im Zustande der Atmosphäre können die Werthe dieses Bruches, sowie überhaupt die beobachteten Lichtintensitäten bedeutend ändern. Man kann daher schliessen, daß die übrigen mitwirkenden Umstände, deren ganz vollständige und genaue Berücksichtigung in der Rechnung schwer erreichbar seyn würde, zum Theil einen viel gröÙeren Einfluß auf die Lichtintensitäten haben, als die Natur der reflectirenden Bestandtheile.

## IX. *Notiz zur Theorie der Spectralapparate;* von *L. Ditscheiner*,

Privatdocent am k. k. polytechn. Institut in Wien.

Wenn auf ein Prisma mit dem brechenden Winkel  $A$  die parallel mit der Axe des Collimators eines Spectralapparates austretenden Strahlen so auffallen, daß sie mit der Normale der ersten Prismenfläche den Winkel  $\sigma$ , dann aber an der zweiten Prismenfläche so austreten, daß sie mit der Normale derselben den Winkel  $\alpha$  bilden, so besteht bekanntlich die Relation

$$\sin \alpha = \mu \sin \beta = \sin v \cos A - \sin A \sqrt{\mu^2 - \sin^2 v}$$

worin  $\mu$  der Brechungsquotient und  $\beta$  der den Einfallswinkel  $\alpha$  entsprechende Brechungswinkel bedeuten.

Durch Differentiation dieser Gleichung kann man folgende erhalten:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial v} = - \frac{\cos \beta \sqrt{1 - \mu^2 \sin^2 (A - \beta)}}{\cos (A - \beta) \sqrt{1 - \mu^2 \sin^2 \beta}}$$

$$\frac{\partial \alpha'}{\partial \mu} = - \frac{\sin A}{\cos (A - \beta) \sqrt{1 - \mu^2 \sin^2 \beta}} \quad 1).$$

Aus der ersten dieser Gleichungen geht hervor, daß, eine bestimmte Spaltenbreite vorausgesetzt, die Spectrallinie für  $\mu \sin \beta = 1$ , d. i. bei streifendem Austritt am breitesten, für  $\mu \sin (A - \beta) = 1$ , d. i. bei streifendem Eintritt am wenigsten breit ist. Die zweite Relation ergibt, daß die Breite des Spectrums, zwischen zwei bestimmten Fraunhofer'schen Linien etwa, am größten ist, sobald  $\mu \sin \beta = 1$ , d. i. bei streifendem Austritt. Die kleinste Ausdehnung hat das Spectrum für jenen Winkel  $\beta$ , für welchen der Nenner

$$\cos (A - \beta) \sqrt{1 - \mu^2 \sin^2 \beta}$$

ein Maximum wird. Durch Differentiation dieses Ausdruckes nach  $\beta$  erhält man, nachdem man den Differentialquotienten  $= 0$  gesetzt und reducirt hat:

$$\sin (A - \beta) = \mu^2 \sin \beta \cos (A - 2\beta) \quad . \quad (a)$$

oder die für die Berechnung bequemere Form:

$$\operatorname{tg}^3 \beta - \frac{2\mu^2 - 1}{\mu^2 - 1} \operatorname{tg} A \operatorname{tg}^2 \beta - \frac{\mu^2 + 1}{\mu^2 - 1} \operatorname{tg} \beta + \frac{1}{\mu^2 - 1} \operatorname{tg} A = 0.$$

Diese Gleichung liefert jenen Werth von  $\beta$ , für welchen das Spectrum die geringste Breite besitzt. Sie ist vollkommen identisch mit einer bei einer früheren Gelegenheit<sup>2)</sup> gefundenen. Es ergibt sich daraus, daß das Spectrum seine geringste Ausdehnung bei jener Stellung

1) S. Helmholtz. Physiolog. Optik S. 258 ff.

2) Ueber die Krümmung der Spectrallinien. Sitzungsber. der Wiener Akad. Bd. 51, S. 368.

des Prismas hat, für welche die Spectrallinien am wenigsten gekrümmt sind.

Das Maass für die grössere oder geringere Deutlichkeit, mit welcher die Fraunhofer'schen Linien gesehen werden, liefert der Ausdruck

$$\frac{\partial \alpha'}{\partial \alpha} = \frac{\sin A}{\cos \beta \sqrt{1 - \mu^2 \sin^2 (A - \beta)}} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial \alpha},$$

in welchem  $\partial \alpha$  und  $\partial \mu$  als Constanten angesehen werden müssen. Je grösser  $\frac{\partial \alpha'}{\partial \alpha}$ , desto deutlicher wird man die Fraunhofer'sche Linie sehen können. Am deutlichsten werden sie sich zeigen für  $\mu \sin(A - \beta) = 1$ , d. i. bei streifendem Eintritt. Am undeutlichsten werden sie seyn, sobald

$$\cos \beta \sqrt{1 - \mu^2 \sin^2 (A - \beta)}$$

ein Maximum wird. Den entsprechenden Werth liefert die Gleichung

$$\sin \beta = \mu^2 \sin(A - \beta) \cdot \cos(A - 2\beta).$$

Man erhält aus diesem Ausdruck den oben unter (a) angeführten, sobald man  $\beta$  mit  $A - \beta$  und umgekehrt, also auch Eintritts- und Austritts-Winkel, vertauscht. Die Stellung des Prismas, bei welchen die Fraunhofer'schen Linien am undeutlichsten sind, geht also aus jener, für welche die Spectrallinien am wenigsten gekrümmt, und für welche das Spectrum am wenigsten breit ist, einfach durch Vertauschen der Eintritts- und Austrittswinkel hervor.

Mousson<sup>1)</sup> ist in seiner Abhandlung »Ueber Spectralbeobachtungen« zum Theile zu entgegengesetzten Resultaten gelangt, indem nach seiner Ableitung das Spaltenbild bei streifendem Austritt unendlich schmaler, bei streifendem Eintritt aber unendlich breiter als die Spalte selbst wird; ferner wird die grösste Deutlichkeit der Fraunhofer'schen Linien bei streifendem Austritt angegeben. Aber diese Ableitung scheint durch ein Uebersehen in Anwendung gekommen zu seyn, denn die Voraussetzung, dass nur parallele Strahlen von der Spalte auf das Prisma kommen, erlaubt keinen Schluss

1) Pogg. Ann. Bd. CXII, S. 428.

auf die Breite des Spaltenbildes, da die aus dem Prisma jedenfalls wieder parallel austretenden Strahlen im Fernrohre sowohl, als wie im Auge, bei Beobachtung mit freiem Auge, in einem Punkte vereinigt werden. Wenn die Beobachtung, wie dies bei dem Mousson'schen Spectroskope der Fall ist, mit freiem Auge geschieht, also die Spalte in endlicher Entfernung von demselben sich befindet, so ist die Stellung, bei welcher die Spectrallinien am deutlichsten gesehen werden, allerdings eine andere, als bei Anwendung von auf unendliche Entfernung eingestellten Fernröhren und Collimatoren. Der Grund davon liegt, wie bereits Helmholtz (a. a. O. S. 257) gezeigt hat, nur in der grösseren oder geringeren Entfernung des Spaltenbildes vom Auge, je nach der Stellung des Prismas. Eine dieser verschiedenen Entfernungen entspricht der deutlichen Sehweite und bietet also die grösste Deutlichkeit der Fraunhofer'schen Linien.

Es zeigt sich diese Erscheinung auch bei Spectralapparaten, deren Fernröhre und Collimatoren nicht auf unendliche Entfernung eingestellt sind. Bringt man nämlich die Spalte innerhalb des Brennpunktes der Collimatorlinse, so muß, wenn das Ocular des Beobachtungsfernrohres so gestellt ist, daß die Spectrallinien bei der Minimumstellung des Prismas vollkommen scharf gesehen werden, dieses Ocular, um wieder dieselbe Schärfe der Linien zu erhalten, desto mehr herausgezogen werden, je mehr man sich beim Drehen des Prismas dem streifenden Austritt nähert; es muß um so mehr hineingeschoben werden, je mehr man sich dem streifenden Eintritt nähert. Gerade das Entgegengesetzte tritt ein, sobald die Spalte ausserhalb des Brennpunktes liegt. Es kann dieses Undeutlichwerden der Spectrallinien beim Drehen des Prismas dazu dienen, Fernröhre und Collimatoren richtig zu stellen, da man das Ocular und die Spalte nur so lange zu verschieben braucht, bis bei allen Stellungen des Prismas bei unveränderter Stellung des Oculars und der Spalte, bezüglich ihrer Objectivlinsen, die Spec-

trallinien gleich scharf erscheinen. Man ist so im Stände mit einer Natriumflamme die Fernröhre und Collimatoren sehr genau auf unendliche Entfernung einzustellen.

### X. *Ueber einen optischen Versuch;* von *L. Ditscheiner.*

**W**enn man die durch ein Beugungsgitter erzeugten Spectra durch ein Prisma betrachtet, oder wenn man umgekehrt das durch ein Prisma in ein Spectrum zerlegte weiße Licht auf ein Beugungsgitter fallen läßt, so sieht man in den Beugungsspectren die einzelnen Farben nicht so continuirlich auf einander folgen, wie dies bei den gewöhnlichen, nur durch ein Gitter allein erzeugten, der Fall ist. In gewissen Spectren nämlich, die alle auf derselben Seite, von der Mitte der ganzen Beugungserscheinung aus gezählt, liegen, sind die gewissen Wellenlängen entsprechenden Farben näher aneinander gerückt als die übrigen, so zwar, daß an den entsprechenden Stellen in den Beugungsspectren nicht die reinen Spectralfarben, sondern vielmehr Mischfarben auftreten. Man sieht in den aufeinander folgenden Beugungsspectren, wenn nur die Spaltenbreite des Gitters eine geeignete ist, immer andere Spectralfarben sich zu einer Mischfarbe vereinigen, also auch anders gefärbte Streifen auftreten, jedoch immer so, daß die Mischfarben, welche aus Strahlen mit größerer Wellenlänge entstanden sind, in den der Mitte näher gelegenen Spectren sich zeigen.

Dieses schöne Phänomen läßt sich leicht mit denjenigen Formeln berechnen, welche ich bei einer anderen Gelegenheit <sup>1)</sup> abgeleitet habe. Bezeichnet man nämlich mit  $A$  den Prismenwinkel, mit  $b + c$  die Spaltenbreite des mit der zweiten Prismenfläche parallelen Beugungsgitters, die einzelnen Spalten desselben parallel zur Prismenkante gedacht,

1) Sitzungsber. d. Wiener Akad. Bd. 50, S. 296.

mit  $\lambda$  die Wellenlänge, mit  $\alpha$  den Einfallswinkel des weissen Lichtes auf die erste Prismenfläche, mit  $\gamma$  den Austrittswinkel des Strahles von der Wellenlänge  $\lambda$  an der zweiten Prismenfläche, oder was dasselbe ist, den Einfallswinkel auf das Beugungsgitter, mit  $n$  die Zahl, welche an- giebt, in dem wie vielsten Beugungsspectrum die Beobach- tung geschehen, mit  $\delta$  die Deviation des gebeugten Strah- les in Beziehung auf den unter den Winkel  $\gamma$  austretenden Strahl und endlich mit  $\mu$  den Brechungsquotienten des Pris- mas für den Strahl derselben Wellenlänge, so bestehen die beiden Gleichungen

$$\sin(\gamma + \delta) - \sin \gamma = \frac{n\lambda}{b+c}$$

$$\sin \gamma = \sin A \sqrt{\mu^2 - \sin^2 \alpha} - \cos A \sin \alpha,$$

dabei ist vorausgesetzt, daß das Prisma so gestellt sey, daß die auf dasselbe fallenden Strahlen nach links abgelenkt werden, und daß ebenso die Deviation des gebeugten Strah- les nach links geschehe.

Mischfarben werden nun an allen jenen Stellen auftre- ten, für welche die Aenderung des Winkels  $(\gamma + \delta)$ , jenes Winkels also, welchen der gebeugte Strahl mit der Gitter- normale bildet, bei einer Aenderung von  $\lambda$  Null ist, für welchen also auch

$$\frac{\partial \sin(\gamma + \delta)}{\partial \lambda} = 0.$$

Es ist also auch

$$\frac{\partial \sin \gamma}{\partial \lambda} + \frac{n}{b+c} = 0,$$

wobei

$$\frac{\partial \sin \gamma}{\partial \lambda} = \frac{\mu \sin A}{\sqrt{\mu^2 - \sin^2 \alpha}} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial \lambda}.$$

Nimmt man nun für  $\mu$  die Cauchy'sche Dispersionsfor- mel  $\mu = P + Q \cdot \frac{1}{\lambda^2}$  an, so erhält man endlich

$$\frac{n}{b+c} - \frac{2Q \sin A \cdot \frac{1}{\lambda^3}}{\sqrt{1 - \frac{\sin^2 \alpha}{(P + Q \cdot \frac{1}{\lambda^2})^2}}} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

als diejenige Gleichung, welche jenes  $\lambda$  zu bestimmen gestattet, bei dessen entsprechender Stelle im  $n$ ten Beugungsspectrum die Mischfarbe auftritt. Da hier nur Strahlen von ziemlich gleicher Wellenlänge sich zu einer Mischfarbe vereinigen, so wird auch die entstehende helle Linie im Beugungsspectrum so ziemlich dieselbe Farbe haben, wie die entsprechenden reinen Spectrallinien.

Die Erfahrung lehrt, daß die Mischfarbe sich nicht wesentlich ändert, sobald  $\alpha$  sich ändert, sobald also das Prisma sammt dem Gitter gedreht wird. Wir können also zur weiteren einfacheren Betrachtung  $\alpha = 0$  setzen, somit annehmen, daß das weiße Licht senkrecht zur Prismenfläche eintrete. Dann vereinfacht sich unsere obige Formel (1) in folgende

$$-2Q \sin A \cdot \frac{1}{\lambda^3} + \frac{n}{b+c} = 0,$$

woraus sich ergibt

$$\lambda = \sqrt[3]{\frac{2Q(b+c)\sin A}{n}} \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Würden wir die für die rechten Beugungsspectren geltende Gleichung

$$\sin \gamma - \sin(\gamma - \delta) = \frac{n\lambda}{b+c}$$

in unserer Betrachtung vorausgesetzt haben, so würde  $\lambda$  negativ gefunden worden seyn, ein Resultat, welches lehrt, daß in den rechtsliegenden Spectren keine solche Mischfarben auftreten können, was auch unmittelbar durch den Versuch bestätigt wird.

Die Versuche, welche ich mit mehreren Prismen und mit verschiedenen Beugungsgittern gemacht habe, sind in vollem Einklange mit Formel (2). Ein Flintglasprisma, dessen brechender Winkel  $A = 21^\circ 58' 1''$  war, und für welches die Dispersionsformel  $\mu = 1,604819 + 10054,7 \cdot \frac{1}{\lambda^2}$  <sup>1)</sup> gefunden wurde, gab mit einem Fraunhofer'schen Goldgitter, für welches  $b+c = 0,0822367^{\text{mm}}$  ist, im zweiten

1) Unter Beibehaltung der im 52. Bande S. 289 der Sitzungsber. gegebenen Wellenlängen.



Spectrum einen rothen Streifen. In den folgenden Spectren waren diese Streifen gelb, grün, blaugrün, hellblau, dunkelblau, blauviolett, violett und endlich im zehnten Spectrum dunkelvioletter. Im elften Spectrum konnte kein solcher Streifen mehr gesehen werden. Die Formel (2) giebt nun für die verschiedenen  $n$  die in der folgenden Tabelle enthaltenen Werthe für  $\lambda$ . In der dritten Columnne ist beiläufig die Stelle angegeben, welche dieser Wellenlänge nach Kirchhoff's Bezeichnung im Sonnenspectrum entspricht

$n = 1$	$\lambda = 852,07$	—
2	676,29	633
3	591,24	998
4	536,77	1415
5	498,29	1933
6	468,91	2295
7	445,43	2620
8	426,03	$\gamma$
9	409,63	$E$
10	395,50	$H'$
11	383,14	—

Mit demselben Prisma und einem Jedlik'schen Glasgitter, für welches  $b + c = 0,0254708^{\text{mm}}$  ist, ergab sich im ersten Spectrum ein gelber, im zweiten ein blauer, im dritten ein violetter Streifen. Im vierten Spectrum war kein Streifen mehr zu sehen. Die Formel (2) liefert

für $n = 1$	$\lambda = 576,50$	1103
2	457,57	2457
3	399,72	$H$
4	363,47	—

Bei einem Plössl'schen Glasgitter, für welches  $b + c = 0,010994^{\text{mm}}$  war, ist nur noch im ersten Spectrum ein blauvioletter Streifen zu sehen. Die Formel (2) liefert für  $n = 1$  auch  $\lambda = 435,68$ , eine Wellenlänge, welche einem Strahl nahe bei  $G$  entspricht. Für  $n = 2$  ist  $\lambda = 345,80$ , an einer Stelle, die schon außerhalb des gewöhnlich sichtbaren Theils des Spectrums liegt.

Ein Kronglasprisma mit einem Winkel  $A = 44^\circ 53' 43''$  und der Dispersionsformel  $\mu = 1,59122 + 8757,5 \cdot \frac{1}{\lambda^2}$  gab mit dem Fraunhofer'schen Goldgitter combinirt erst im dritten Spectrum einen auferhalb  $B$  liegenden rothen Streifen ( $\lambda = 697,11$ ). Ein bei  $H$  liegender dunkelvioletter Streifen ( $\lambda = 399,00$ ) war erst im sechszehnten Spectrum zu beobachten, Erfahrungen, die vollkommen von der Formel (2) gegeben werden. Bei diesem Prisma konnte die dieser Formel entsprechende Stellung nicht mehr streng eingehalten werden, weil hier für  $\alpha = 0$  kein Austritt möglich ist.

Die obige allgemeine Formel (1) liesse sich noch weiter vereinfachen, aber die vereinfachte Formel giebt keine von jener (2) wesentlich verschiedene Resultate. So viel ist aber aus dieser Formel (1) sogleich zu erkennen, daß bei demselben  $\lambda$  und einem wachsenden  $\alpha$  auch  $n$  wächst. Bei Drehung des Prismas, so daß  $\alpha$  größer wird, wird auch der diesem  $\lambda$  entsprechende Streifen in ein entfernteres Spectrum wandern, oder bei demselben Spectrum wird der Streifen eine größere Wellenlänge erhalten müssen. Wesentlich ist diese Aenderung der Wellenlänge, wie die Erfahrung zeigt, nicht, doch aber liefs sich bei einem Drehen um einen bedeutenderen Winkel die Aenderung des gelben Streifens im dritten Spectrum unseres ersten Beispiels in einen rothgelben erkennen.

Weit rascher ändert sich die Farbe des Streifens in demselben Spectrum, der Streifen wandert also auch rascher von einer Stelle des Spectrums zu einer anderen, sobald man das Prisma feststellt und das Beugungsgitter um eine verticale Axe dreht. Denkt man sich das Beugungsgitter ursprünglich parallel zur zweiten Prismenfläche, dreht nun dasselbe so, daß die der Prismenkante zugekehrte Gitterkante sich dem Prisma nähert, so wandern die Streifen von Stellen von höherer zu Stellen von kleinerer Wellenlänge; der ursprünglich rothe Streifen wird zuerst gelb, dann grün u. s. w., während beim entgegengesetzten Drehen auch das entgegengesetzte Wandern der

Streifen eintritt. Denken wir uns der Einfachheit wegen das Prisma wieder so gestellt, daß die erste Prismenfläche senkrecht zur Collimatoraxe steht, bezeichnen wir dann den Winkel, welchen die Gitterfläche mit der zweiten Prismenfläche bildet, mit  $\theta$ , in der Weise gemessen, daß  $\theta$  mit der oben zuerst angegebenen Drehung des Gitters immer größer wird, so ist der Winkel, unter welchem der unter dem Winkel  $\gamma$  aus dem Prisma austretende Strahl das Gitter trifft  $= \gamma + \theta$ , und es besteht die Gleichung

$$\sin(\gamma + \theta + \delta) - \sin(\gamma + \theta) = \frac{n\lambda}{b + c}$$

und da

$$\frac{\partial \sin(\gamma + \theta + \delta)}{\partial \lambda} = \frac{n}{b + c} + \cos(\gamma + \theta) \frac{\partial \gamma}{\partial \lambda} = 0$$

seyn muß, so wird auch erhalten

$$\frac{n}{b + c} = - \frac{\cos(\gamma + \theta)}{\cos \theta} \cdot \frac{2Q}{\lambda^3},$$

eine Gleichung, welche lehrt, daß bei wachsendem  $\theta$  für dasselbe  $\lambda$  die Zahl  $n$  kleiner wird, was mit der oben gegebenen Thatsache des Wanderns der Streifen vollkommen übereinstimmend ist.

**XI. Neue Untersuchungen über die optischen Eigenschaften natürlicher und künstlicher Krystalle und über die Veränderungen dieser Eigenschaften durch die Wärme;  
von Hrn. Des Cloiseaux.**

(Comp. rend. T. LXII, p. 987. Auszug aus der dritten Abhandlung.)

Die hauptsächlichsten Substanzen, deren unbekanntes oder unsicheres Krystallsystem bisher mittelst der optischen Erscheinungen bestimmt werden konnte, sind: im rhomboëdrischen System der *Tachydril* von Stassfurt, bei dem man bloß das Daseyn zweier Spaltbarkeiten nachgewiesen hatte;

im rhombischen System die *Molybdänsäure*, der *Adamin* (neues mit Olivenit isomorphes Arseniat von Zink) der *Carnallit* von Stassfurt und der *Polybasit* (beide bisher als hexagonal betrachtet); im klinorhombischen System der *Amphibol-Antophyllit* (eine dimorphe Varietät des rhombischen Antophyllits), das *salpetersaure Ceroxyd-Ammoniak*, der *Corundophyllit* (Varietät vom Klinochlor), der *Hydrargyllit* (kaum als hexagonal erkannt), das *rothe Cyaneisenkalium* (über dessen Form man immer im Unklaren war), der *Schefferit* von Michaelson (nur ein manganhaltiger Pyroxen) und der *Triplit* (welcher in Wirklichkeit nur zwei der drei ihm insgesamt zugeschriebenen Spaltbarkeiten besitzt); im triklinischen System, der von Scheerer als klinorhombisch beschriebene *Prosopit*, und der *Tankit*, Pseudomorphose von Anorthit.

Unter den kubischen Substanzen erkannte ich, daß der *Boracit*, über dessen Form einige Beobachter in Folge der von ihnen wahrgenommenen Erscheinungen der Doppelbrechung Zweifel gehegt hatten, in Wirklichkeit aus einer *einfach brechenden* Hauptmasse besteht, durchsetzt von ziemlich regelmässig gruppirten doppelt brechenden Lamellen, die zum *Parasit* des Hrn. Volger gehören.

Der *Senarmontit*, der mit weniger Deutlichkeit analoge Phänomene wie der Boracit darbietet, verdankt dieselben vielleicht dem Daseyn von Lamellen rhombischer arseniger Säure.

Die Modificationen, welche die Wärme in doppelbrechenden Eigenschaften hervorbringt, können vermittelt eines Oefchens und eines horizontal gelegten Nörremberg'schen Mikroskops (beschrieben 1864 in den *Ann. des mines, Sér. VI, T. VI*<sup>1)</sup>) an den kleinsten Krystalllamellen leicht studirt werden.

Die merkwürdigsten Resultate dieses Studiums sind folgende:

1. Keinen Einfluß scheint die Wärme zu haben auf die optischen Erscheinungen der einaxigen Krystalle, die

1) Diese Ann. Bd. 126, S. 387.

in Folge von unvollkommen parallelen Axen-Gruppierungen oder unregelmäßiger Constitution an einigen Stellen im convergirenden polarisirten Licht ein verschobenes Kreuz darbieten, dessen Zweige sich sehr den Hyperbeln eines Krystalls mit zwei sehr wenig divergirenden Axen nähern. So z. B. blieb beim Anatas, Apophyllit, Beryll, Korund, Idokras, Mellit, Pennin, Scheelit, Turmalin und Zirkon eine nachgewiesene Divergenz von 8 bis 15 Grad zwischen den Zweigen, eines verschobenen Kreuzes ohne merkliche Veränderung bei Temperaturen, die von 10 bis 190° C. schwankten. Wenn also ein zweifelhafter Krystall unter dem Polarisations-Mikroskop Stellen von vereinigten und Stellen von getrennten Axen darbietet, wenn die Ringe Unterbrechungen darbieten und wenn die Zweige des verschobenen Kreuzes bei allen Temperaturen ihre Lage behalten, so hat man zwar keine Gewissheit, aber doch hohe Wahrscheinlichkeit, daß der Krystall wirklich einaxig ist.

2. Bei den zweiaxigen Krystallen modificirt eine Temperaturveränderung insgemein die Divergenz der optischen Axen, und da diese Divergenz von den drei Haupt-Indices des Krystalles abhängt, so scheint es natürlich zu glauben, daß jeder von ihnen gleichzeitig, aber in ungleicher Weise modificirt werde; allein der directe Versuch hat uns in dieser Beziehung noch nichts gelehrt.

Unter 72 dem rhombischen Systeme angehörigen Substanzen, die ich bei Temperaturen zwischen 10° und 200° C. untersuchte, beobachtete ich:

19 starke oder beträchtliche Verschiebungen der optischen Axen, begleitet von starker oder beträchtlicher Dispersion.

10 schwache Verschiebungen mit starker oder beträchtlicher Dispersion.

4 unmerkliche Verschiebungen mit beträchtlicher Dispersion.

10 starke oder beträchtliche Verschiebungen mit schwacher Dispersion.

12 schwache Verschiebungen mit schwacher oder fast nullgleicher Dispersion.

17 unmerkliche oder unsichere Verschiebungen mit sehr schwacher oder fast nullgleicher Dispersion.

Von den Körpern, welche die größte Veränderung im scheinbaren Winkel ihrer optischen Axen darbieten, erwähne ich;

*Autunit* (Verringerung von  $6^{\circ} 47'$  zwischen  $20^{\circ}$  und  $90^{\circ}$  C.), *Barytin* (Vergrößerung von  $11^{\circ} 17'$  zwischen  $15^{\circ}$  und  $200^{\circ}$  C.), *Galmei* (Verringerung von  $8^{\circ} 49'$  zwischen  $12^{\circ}$  und  $105^{\circ}$  C.), *Cölestin* (Verringerung von  $6^{\circ} 41'$ , zwischen  $10^{\circ}$  und  $105^{\circ}$  C.); *Euchroit* (Verringerung von  $5^{\circ} 3'$  zwischen  $20^{\circ}$  und  $90^{\circ}$  C.), *ameisensauren Kalk* (Vergrößerung von  $4^{\circ} 56'$  zwischen  $18^{\circ}$  und  $60^{\circ}$  C.); *Leadhillit* (Verringerung von  $16^{\circ} 50'$  zwischen  $15^{\circ}$  und  $180^{\circ}$  C.), *Kali-Seignettesalz* (Vergrößerung von  $15^{\circ} 50'$  zwischen  $17^{\circ}$  und  $70^{\circ}$  C.), *Struvit* (Vergrößerung von  $10^{\circ} 1'$  zwischen  $10^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  C.).

Zu den Körpern, welche die schwächsten Veränderungen darbieten, gehören der *Aragonit*, die *Glimmer*, der *Karstenit* (bei dem der scheinbare Winkel der Axen zwischen  $10^{\circ}$  und  $175^{\circ}$  C. gleich gefunden wurde) und der *Thomsonit*.

Mit Ausnahme des *Zoisits* konnte ich unter den neu untersuchten Substanzen keine so stark erhitzen, daß ich *permanente* Modificationen gefunden hätte, ähnlich denen, welche ich am *Brookit*, *Cymophan* und *Orthose* entdeckte und der Akademie i. J. 1862 mittheilte.

Es versteht sich von selbst, daß bei allen Krystallen mit drei rechtwinklichen Krystallaxen, da bei ihnen die Mittellinien der scharfen und stumpfen Winkel zwischen den optischen Axen für alle Farben des Spectrums dieselben sind und immer mit einer der krystallographischen Axen coïncidiren, diese Coïncidenz nicht durch die Wärme influencirt werden kann.

3. Bei den Krystallen des klinorhombischen Systems variirt nicht nur der Winkel der optischen Axen mit der Temperatur, sondern dies gilt auch im Allgemeinen von der Lage der Ebene, welche diese Axen enthält, sobald diese Ebene nicht parallel ist der Symmetrie-Ebene, oder

von der Ebene ihrer Mittellinien, wenn zwischen beiden Ebenen Parallelismus besteht.

Neumann hat i. J. 1835 nachgewiesen, daß, wenn man eine gegen die Mittellinie des scharfen Winkels der optischen Axen winkelrechte Gypsplatte von  $10^{\circ}$  bis  $100^{\circ}$  C. erhitzt, diese Axen sich einander nähern und zwar mit ungleicher Geschwindigkeit, was eine Verschiebung ihrer Mittellinie mit sich führt. Ich meinerseits habe erkannt, daß dies ein fast allgemeines Phänomen ist, und daß unter 22 Krystallen, deren optische Axen in einer der Symmetrie-Ebene parallelen Ebene lagen, bei Erhitzung von  $15^{\circ}$  auf  $200^{\circ}$ :

11 eine beträchtliche Verschiebung ihrer Mittellinie darboten, begleitet von einer mehr oder minder starken Modification der Divergenz ihrer Axen; die merkwürdigsten sind: *salpetersaures Lanthanoxyd-Ammoniak*, *Klinochlor*, *Diopsid*, *Euklas*, *Hydrargyllit*, *Rohrzucker* und *weinsaures Ammoniak*.

6 boten eine schwache oder kaum wahrnehmbare Verschiebung der Mittellinie dar.

5 blieben fast ohne Veränderung.

Fünf Krystalle, deren optische Axen für die verschiedenen Spectralfarben sich in Ebenen parallel der horizontalen Diagonale der Base öffneten und die Mittellinie ihres scharfen Winkels rechtwinklich gegen diese Diagonale zu liegen hatten, wurden von  $15^{\circ}$  bis  $175^{\circ}$  C. erhitzt, ohne daß sich in den Ebenen, welche die Axen enthielten, die geringste Verschiebung, oder in der *horizontalen* Dispersion die geringste Modification zeigte.

Von elf Krystallen, deren optische Axen ebenfalls in den der horizontalen Diagonale parallelen Ebenen lagen, deren *scharfe* Mittellinie aber dieser Diagonale parallel war, bei den Axen aller Farben:

zeigten vier in der Lage der Ebenen, worin sich ihre Axen öffnen, zwischen  $15^{\circ}$  und  $120^{\circ}$  C. eine Drehung von mehreren Graden (*Borax* und *Brewsterit* sind die merkwürdigsten in dieser Beziehung).

Bei sieben zeigte die Ebene der optischen Axen eine kaum wahrnehmbare Drehung, während diese Axen jedoch sich mehr oder weniger näherten oder auseinander wichen.

Aus obigen Beobachtungen geht hervor, daß man in gewissen Fällen die Wirkung der Wärme benutzen kann, um Körper von zweifelhafter Form und sehr ähnlichen physikalischen oder chemischen Charakteren optisch von einander zu unterscheiden. Der einaxige *Pennin* z. B. unterscheidet sich dadurch sogleich vom grünen *Klinochlor*, mit dem er die größte Aehnlichkeit hat; dasselbe gilt vom *Kämmererit* und *Kotschubëit* (violetten *Klinochlor* vom Ural).

4. Die fünf aus dem doppelt schiefen Prisma herstammenden Krystalle, welche ich zwischen Temperaturen von 15 bis 175° C. untersuchen konnte (*Albit*, *Amblygonit*, *Axinit*, *Disthen*, *Sassolin*) erleiden in der Divergenz ihrer optischen Axen und der Lage der dieselben enthaltenden Ebenen nur kaum merkliche Veränderungen.

---

## XII. *Neue Meteoriten;* von *Dr. O. Buchner in Gießen.*

---

Das Meteoreisen von *Brambanan*, *Surakarta*, *Java* soll vor länger als einem halben Jahrhundert gefallen seyn; zeitweise wurden Stücke davon abgeschlagen, um Dolche daraus zu verfertigen. Im November 1864 wurde ein Stückchen davon an die *Koninkl. Natuurkundige Vereeniging in Nederlandsch Indië* eingeschickt, das von Hrn. Bleekrode untersucht werden soll. Zugleich sollen weitere Notizen über diese Eisenmasse eingesammelt werden.

Hr. Dr. Krantz in Bonn hat mir zur Veröffentlichung freundlichst folgende Notizen zugehen lassen:

„Von Hrn. Prof. de Castillo in Mexico erhielt vor länger als einem Jahre Hr. Geheimerath Burkart sowohl



wie ich die Hälfte von einem bisher in den Sammlungen noch nicht erwähnten Meteoriten mit folgenden Notizen: Im Januar 1844 gegen 11 Uhr Vormittags (das Datum wird nicht angegeben) erregte an dem Bergrücken *Cosina*, etwa 8 Leguas östlich von *Dolores Hidalgo*, ein fremdartiges Getöse die Aufmerksamkeit von Arbeitern; sie sahen zugleich in gerader Linie einen leuchtenden Körper eine Lichtspur zurücklassend niederfallen. Sowohl das Licht des Meteors, als auch das der Spur war weiß und schwach. Als das Geräusch aufhörte, erhob sich eine kleine Staubwolke und diese veranlaßte die Arbeiter nachzusehen, was niedergefallen sey. Sie fanden dort ein Loch zwei Fuß tief, aus welchem sie den Meteoriten herausholten.

Der ganze Stein hat eine ovale Form, in der Mitte etwas flach gedrückt. Er besitzt einige Aehnlichkeit mit dem Meteoriten von Bremervörde; von allen bisher bekannten unterscheidet er sich aber durch sein ausgezeichnetes krystallinisches Gefüge; die ganze Masse besteht fast nur aus Krystallen, deren Form nicht erkennbar ist. Sie haben, unter der Lupe gesehen, Diamantglanz und dürften vielleicht Anorthit seyn. Das Eisen ist darin nicht sparsam vertreten. Das spec. Gewicht fand ich zu 3,095.

Von einem anderen ebenfalls noch sehr wenig bekannten Meteoriten, gefallen am 24. Nov. 1804 von der *Hacienda de Boras San Luis* in Mexico, wurden mir gleichfalls mehre sehr kleine, dem Steine von Stannern sehr gleichende Stückchen zugesendet.\*

Auffallend ist die Bemerkung, daß der Meteorit von *Cosina* dem von Bremervörde ähnlich seyn, aber dabei fast nur aus Krystallen bestehen soll, während doch Bremervörde nicht krystallinisch ist.

---

**XIII. Prioritätsansprüche in Betreff der negativen  
Fluorescenz oder Calorescenz oder Calcescenz;  
von Dr. H. Emsmann,  
Prof. in Stettin.**

In dem mir soeben zu Händen kommenden *Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie von Will* für 1865 finde ich auf S. 80 bis 83 ein Referat über Fluorescenz und in diesem die Notiz, daß die HH. Tyndall und Akin in einen Prioritätsstreit in Betreff der von Jenem *Calorescenz* und von Diesem *Calcescenz* genannten Erscheinung gerathen sind. Hr. Dr. Bohn, von welchem das Referat verfaßt ist, hat zwar schon — wofür ich mich zu schuldigstem Danke verpflichtet halte — durch die betreffenden Citate nachgewiesen, daß, wenn es sich im vorliegenden Falle um die Priorität handele, dieselbe mir zusteht; indessen halte ich es, da jene Herren ein großes Gewicht auf die Prioritätsanrechte zu legen scheinen, doch noch für eine persönliche Pflicht, dieselben durch diese Notiz ausdrücklich mir zu wahren, da die *Annalen* wohl in England mehr als die *Fortschritte der Chemie* Eingang haben.

Bereits 1859 habe ich in dem »*Physikalischen Lexicon von Marbach*, 2. Auflage, in dem von mir bearbeiteten Artikel: »*Zerstreuung des Lichtes*« Bd. VI, S. 1081, die Vermuthung ausgesprochen, daß eine derartige Erscheinung nicht unwahrscheinlich sey. Im Jahre 1861 ist darauf von mir in diesen — sicher auch jenen Herren in England zugänglichen — *Annalen*, Bd. 114, S. 651 der thatsächliche Nachweis der Erscheinung geführt worden. Ich habe damals — also schon vor 1865 — vorgeschlagen, die in Rede stehende Erscheinung wegen ihrer so nahe liegenden, allerdings gegensätzlichen Beziehung zu der Fluorescenz als *negative Fluorescenz* und diese — bis dahin allein feststellte — als *positive Fluorescenz* zu bezeichnen. Da ich in den Bezeichnungen *Calorescenz* und *Calcescenz* keinen charakteristischen Vorzug finden kann, so erlaube mir, die von mir angegebene Terminologie in Erinnerung zu bringen, die — abgesehen von ihrem Prioritätsanrechte — jedenfalls die Erscheinung scharf bezeichnet.

---

I. *Ueber die Spannkraft der Dämpfe von Flüssigkeitsgemischen; von A. Wüllner.*

---

Vor einiger Zeit haben die Herren Bussy und Buignet Versuche über die Dampfspannungen von Gemischen aus Wasser und Cyanwasserstoffsäure sowie über die Temperaturänderung, welche bei dem Mischen dieser Flüssigkeiten stattfindet, angestellt. <sup>1)</sup> Sie fanden, daß die Dampfspannung der Gemische stets kleiner ist, als die Spannung der Cyanwasserstoffsäure allein, und vermutheten, daß deshalb bei der Mischung eine Wärmeentwicklung eintreten müßte. Der Versuch gab aber eine Temperaturerniedrigung.

Bei dem Referate über diese Versuche in den Berichten über die Fortschritte der Physik im Jahre 1864, dargestellt von der physikalischen Gesellschaft zu Berlin p. 348, macht Hr. Jochmann folgende Bemerkung:

»Aus den theoretischen Untersuchungen von Kirchhoff (Berl. Ber. 1858 p. 334 u. 339) ist bekannt, daß bei der Vermischung eine Temperaturerhöhung oder Temperaturerniedrigung stattfindet, je nachdem das Verhältniß  $\frac{\mu}{\pi}$  der Dampfspannung der Mischung zu derjenigen der gemischten Substanzen mit wachsender Temperatur zu oder abnimmt. Leider haben die Verfasser die Beobachtungen nicht auf verschiedene Temperaturen ausgedehnt, indem dieselben in diesem Falle geeignet seyn würden, eine interessante Bestätigung der Kirchhoff'schen Theorie zu liefern.«

Diese Bemerkung, in welcher Hr. Jochmann die von Hrn. Kirchhoff für Salzlösungen und solche Gemische,

1) *Annales de chim. et de phys.* (4.) III.

deren Dampf reiner Wasserdampf ist, aufgestellte Relation auch auf Flüssigkeitsgemische ausdehnt, von denen beide Bestandtheile verdampfen, veranlafte mich eine Anzahl Messungen, welche ich bereits im Jahre 1860 über die Spannkraft der Dämpfe von Gemischen aus Alkohol und Wasser, und aus Alkohol und Aether anstellte<sup>1)</sup>, und die ich liegen lassen mußte, als ich mit der Bearbeitung meines Lehrbuches der Physik begann, von diesem Gesichtspunkte aus zu berechnen. Da nämlich bei der Mischung von Wasser und Alkohol eine Temperaturerhöhung bei derjenigen von Alkohol und Aether eine Temperaturerniedrigung eintritt, so mußten diese Versuche über die Zulässigkeit der oben erwähnten Relation entscheiden.

Ich erlaube mir die Resultate jener Messungen hier mitzutheilen, obwohl dieselben keineswegs abgeschlossen sind, da ich nicht weiß, wann ich im Stande seyn werde diese Messungen wieder aufzunehmen.

#### Spannkraft der Dämpfe von Gemischen aus Wasser und Alkohol.

Die nachfolgenden Tabellen enthalten einige der für die Spannkraft der Dämpfe aus Gemischen von Wasser und Alkohol gefundenen Zahlen. Dieselben wurden nach der schon früher von mir benutzten und im 103. Bande dieser Annalen beschriebenen Methode erhalten. Ich bemerke, daß die Werthe für die Dampfspannungen der Gemische und des Alkohols sämmtlich die direct beobachteten sind, und daß die gleichen Temperaturen entsprechenden Beobachtungen erhalten wurden, indem die verschiedenen Gemische und der Alkohol gleichzeitig in den verschiedenen abgekürzten Barometern meines Apparates sich befanden. Dieselben sind in mehreren Reihen, zu welchen der Apparat jedesmal mit neuen Flüssigkeiten gefüllt wurde,

2) Ein Theil dieser Versuche wurde bereits von Hrn. Dronke in seiner Dissertation Marburg 1862 veröffentlicht, in welcher sich aber in der Tabelle über die Spannkraft des Alkoholdampfes eine Anzahl von Fehlern eingeschlichen hat.

erhalten. Die Gemische wurden mit der Wage dargestellt. Die Zahlen für die Spannkraft der Wasserdämpfe sind den Tabellen entnommen.

In den nachfolgenden Tabellen enthält die erste Columne die Temperatur, bei welcher die Spannkraft beobachtet wurde, die zweite die beobachtete Spannung des Gemischdampfes, die dritte die derselben Temperatur entsprechende Spannkraft des Wasserdampfes, die vierte die gleichzeitig beobachtete Spannkraft des Alkoholdampfes, die fünfte die Summe der beiden letzten Zahlen und die letzte das Verhältniß  $\frac{\mu}{\pi}$ , also den Quotienten aus der Spannkraft des Gemischdampfes und der Summe der Spannkraften des Wasserdampfes und Alkoholdampfes.

1. Gemisch aus 1 Gewichtsth. Wasser und 8 Gewichtsth. Alkohol.

Temp.	Dampfspannung des			Summe von Spalte 3 und 4	$\frac{\mu}{\pi}$ Verhältniß
	Gemisches	Wassers	Alkohols		
	mm	mm	mm	mm	
11,8 C.	28,00	10,32	29,75	40,07	0,699
20,5	46,08	17,93	49,05	66,98	0,686
30,4	79,25	32,27	84,10	116,37	0,681
40,0	130,16	54,90	137,00	191,90	0,677
50,5	216,78	94,31	225,00	319,31	0,677
60,3	342,35	151,25	354,68	505,93	0,676
70,0	526,25	234,12	543,10	777,22	0,677
80,4	800,76	360,49	824,86	1185,35	0,675
81,7	849,07	380,63	873,81	1254,44	0,677

2. Gemisch aus 1 Gewichtsth. Wasser und 4 Gewichtsth. Alkohol.

Temp.	Dampfspannung des			Summe von Spalte 3 und 4	$\frac{\mu}{\pi}$ Verhältniß
	Gemisches	Wassers	Alkohols		
	mm	mm	mm	mm	mm
11,8 C.	26,25	10,32	29,75	40,07	0,656
20,5	43,88	17,93	49,05	66,98	0,655
30,4	76,15	32,27	84,10	116,37	0,654
40,0	126,16	54,90	137,00	191,96	0,657
50,5	210,09	94,31	225,00	319,31	0,658
60,3	332,32	151,25	354,68	505,93	0,656
70,0	511,09	234,12	543,10	777,22	0,657
80,4	778,07	360,49	824,86	1185,35	0,656
81,7	825,06	380,63	873,81	1254,44	0,657

## 3. Gemisch aus 1 Gewichtsth. Wasser und 2 Gewichtsth. Alkohol.

Temp.	Dampfspannung des			Summe von Spalte 3 und 4	$\frac{\mu}{\pi}$ Verhältniß
	Gemisches	VWassers	Alkohols		
	mm	mm	mm	mm	
11,8 C.	25,00	10,32	29,75	40,07	0,624
20,5	41,76	17,93	49,05	66,98	0,622
30,4	72,80	32,27	84,10	116,37	0,626
40,0	120,60	54,90	137,00	191,90	0,628
50,5	201,15	94,31	225,00	319,31	0,630
60,3	318,85	151,25	354,68	505,93	0,630
70,0	490,62	234,12	543,10	777,02	0,631
80,4	745,36	360,49	824,86	1185,35	0,629
81,7	790,57	380,63	873,81	1254,44	0,630

## 4. Gemisch aus 1 Gewichtsth. Wasser und 1 Gewichtsth. Alkohol.

Temp.	Dampfspannung des			Summe von Spalte 3 und 4	$\frac{\mu}{\pi}$ Verhältniß
	Gemisches	VWassers	Alkohols		
	mm	mm	mm	mm	
11,8 C.	23,90	10,32	29,75	40,07	0,597
15,4	29,05	13,08	36,07	49,10	0,592
20,5	39,26	17,93	49,05	66,98	0,587
30,4	68,76	32,27	84,10	116,37	0,591
40,3	116,75	55,80	139,08	194,88	0,599
50,5	189,86	94,31	225,00	319,31	0,595
60,3	300,75	151,25	354,68	505,93	0,594
70,0	463,55	234,12	543,10	777,02	0,595
80,4	705,67	360,49	824,86	1185,35	0,595
81,7	747,73	380,63	873,81	1254,44	0,596

5. Gemisch aus 1 Gewichtsth. Wasser und  $\frac{1}{2}$  Gewichtsth. Alkohol.

Temp.	Dampfspannung des			Summe von Spalte 3 und 4	$\frac{\mu}{\pi}$ Verhältniß
	Gemisches	VWassers	Alkohols		
	mm	mm	mm	mm	
11,8 C.	21,00	10,32	29,75	40,07	0,520
20,5	35,41	17,93	49,05	66,98	0,528
30,4	62,00	32,27	84,10	116,37	0,533
40,0	103,25	54,90	137,00	191,90	0,530
50,5	173,98	94,31	225,00	319,31	0,545
60,3	277,38	151,25	354,68	505,93	0,547
67,2	376,45	206,67	480,34	687,01	0,541
80,4	642,81	360,49	824,86	1185,35	0,542
84,6	760,00	426,31	975,40	1401,71	0,544

Nach der von Hrn. Jochmann aufgestellten Relation müßten die in der letzten Columnne vorgeführten Verhältniszahlen sämmtlich mit steigender Temperatur wachsen. Das ist indess entschieden nicht der Fall; im Gegentheil bei den Gemischen 1:4, 1:2, 1:1 sind diese Verhältniszahlen durchaus constant; die kleinen Schwankungen, welche in diesen Zahlen vorkommen, sind durch die unvermeidlichen Beobachtungsfehler bedingt, die nirgends überschritten, ja kaum erreicht werden, wenn man mit dem Mittel der Verhältniszahlen die einzelnen Beobachtungen berechnet.

Die Verhältniszahlen für das Gemische 1:8 scheinen bis gegen 40° sogar etwas abzunehmen; indess nur die der Temperatur 11°,8 zugehörige Beobachtung weicht so weit nicht von den übrigen ab, daß die Differenz zwischen Beobachtung und den aus dem Mittel der Verhältniszahlen berechneten Werthen die Gränze der unvermeidlichen Beobachtungsfehler überschreitet. Deshalb möchte diese Schwankung doch wohl eher einem zufälligen Fehler zuzuschreiben seyn, als daß eine wirkliche Abnahme des Verhältnisses stattfindet; es geht das noch deutlicher daraus hervor, daß schon zwischen 10° und 20° die Werthe auf 0,675, 0,677 heruntergehen. So ergiebt eine Beobachtung bei 14°,5 für das Verhältniß den Werth 0,675, bei 22°,8 den Werth 0,676.

Bei dem letzten Gemische sind die Verhältniszahlen von 50° an ebenfalls unzweideutig constant; die niedrigeren Temperaturen ergeben einen kleineren Werth, und wie es scheint allmählich steigenden Werth. Es liegt das indess zum Theil an den zufällig herausgegriffenen Werthen, die genommen wurden, um möglichst von 10° zu 10° fortzuschreiten, und die in allen 5 Reihen gleichen Temperaturen entsprechend vorhanden waren. Andere Beobachtungen geben etwas größere Werthe, so bei 36,9 ergiebt sich 0,535 und bei 18° findet sich 0,540. Man wird daher auch hier noch, um so mehr da die Differenzen in der That nicht bedeutend sind, die Verhältniszahlen als constant ansehen dürfen.

Außer diesen Gemischen habe ich auch solche aus 1 Ge-

wichtstheil Wasser und 0,4; 0,3; 0,2; 0,1 Alkohol untersucht; ich unterlasse aber dieselben mitzutheilen, da ich dort nicht für die Temperaturen, für welche ich die Spannkraft der Gemischdämpfe beobachtet habe, die Spannkraft der Alkoholdämpfe bestimmt habe und aus meinen Beobachtungen, welche bis etwa  $40^{\circ}$  nicht ganz mit denen des Hrn. Regnault übereinstimmen, noch keine Interpolationsformel berechnet habe. Bemerken will ich nur, wenn man die Versuche mit Werthen für die Spannkraft des Alkoholdampfes berechnet, wie sie sich durch eine lineare Interpolation zwischen den für die nächstliegenden Temperaturen gefundenen Spannkraften ergeben, daß man dann für die Verhältniszahlen Werthe findet, die ungefähr so verlaufen wie die in der letzten Tabelle vorgestellten Zahlen. Bei dem Gemische 1 : 0,4 ergibt sich als Mittel der Verhältniszahlen über  $45^{\circ}$  der Werth 0,524, und zwar in allen Temperaturen entschieden derselbe, denn die ganz unregelmäßig verlaufenden Abweichungen oberhalb  $45^{\circ}$  betragen nur im Maximum  $\pm 0,005$  oder  $-0,003$ . Von  $10^{\circ}$  bis  $45^{\circ}$  scheint der Werth allmählig von 0,500 bis 0,524 zu wachsen. Bei dem Gemische 1 : 0,3 ist das Verhältniß über  $45^{\circ}$  0,497, unterhalb  $45^{\circ}$  geht es bis  $10^{\circ}$  auf 0,455 herab; bei dem Gemische 1 : 0,2 ist es von  $50^{\circ}$  an 0,455, es sinkt bis 0,417 bei  $10^{\circ}$ ; für das Gemisch 1 : 0,1 findet sich über  $50^{\circ}$  die Zahl 0,398, sie sinkt bis 0,350 bei  $10^{\circ}$ .

Bei diesen Gemischen scheint also in der That ein geringes Ansteigen des Verhältnisses der Spannkraft der Gemischdämpfe und der Summe der Spannkraft der Bestandtheile stattzufinden. Ich behalte mir indess vor auf diese Frage zurückzukommen, wenn ich wieder im Stande bin die Versuche über die Dampfspannungen fortzuführen.

#### Spannkraft der Dämpfe aus Gemischen von Alkohol und Schwefeläther.

Die Gemische aus Alkohol und Schwefeläther habe ich noch nicht in so großer Zahl und so großer Ausdehnung untersucht, als die Gemische aus Alkohol und Wasser; in-



deß habe ich gerade für das Gemische aus gleichen Gewichtstheilen also auch nahe gleichen Volumtheilen Alkohol und Aether, für welches die Herren Bussy und Buignet die Temperaturerniedrigung bei dem Mischen auf 3°,2 C. angeben, und für ein Gemische aus einem Theil Schwefeläther und  $\frac{1}{2}$  Theil Alkohol die Spannkkräfte gemessen und mit denen des Aetherdampfes und Alkoholdampfes verglichen. Nach der Bemerkung des Hrn. Jochmann müßte hier der Quotient aus der Spannung des Gemischdampfes und der Summe der Spannkkräfte mit steigender Temperatur abnehmen. Folgende beiden Tabellen enthalten einige der gefundenen Zahlen; dieselben sind eben so angeordnet als die vorigen, und ich bemerke, daß auch hier die Zahlen für die Spannkkräfte sämtlich direct beobachtet sind, indem die Gemische und der Schwefeläther sich gleichzeitig in dem Apparate befanden. Die Zahlen für die Spannkkräfte des Alkoholdampfes sind aus den Versuchsreihen entnommen, deren einige im vorigen mitgetheilt wurden, und wo etwa keine directe Beobachtung vorlag, wurden sie durch Interpolation zwischen den nächstliegenden Beobachtungen berechnet. Die von mir für die Spannkraft des Schwefelätherdampfes beobachteten Werthe sind etwas größer als die von Hrn. Regnault bestimmten und zwar nicht ganz soviel größer als die größten des Hrn. Regnault wie diese selbst größer sind als die kleinsten Werthe desselben Beobachters. (*Mémoires de l'Académie T. XXVI.*)

1. Gemisch aus 1 Gewichtsth. Schwefeläther und 1. Gewichtsth. Alkohol.

Temp.	Dampfspannung des			Summe von Spalte 3 und 4	$\frac{\mu}{\pi}$ Verhältniß
	Gemisches	Schwefel- äthers	Alkohols		
	mm	mm	mm	mm	
7,2 C.	183,0	264,7	24,37	289,07	0,633
10,8	207,0	301,5	28,00	329,50	0,628
13,6	235,8	340,0	32,60	372,60	0,632
16,2	261,6	379,2	38,25	417,45	0,626
18,6	283,8	413,3	44,33	457,63	0,620
21,1	322,5	465,5	52,40	517,90	0,623
23,2	353,8	503,2	57,20	560,40	0,630
25,5	392,7	553,0	66,25	619,15	0,632

2. Gemisch aus 1 Gewichtsth. Schwefeläther und  $\frac{1}{2}$  Gewichtsth. Alkohol.

Temp.	Dampfspannung des			Summe von Spalte 3 und 4	$\frac{\mu}{\pi}$ Verhältniß
	Gemisches	Schwefel- äthers	Alkohols		
	mm	mm	mm	mm	
7,2 C.	215,0	264,7	24,37	289,07	0,745
10,3	243,1	301,5	28,00	329,50	0,737
13,6	275,5	340,0	32,60	372,60	0,733
16,2	305,0	379,2	38,25	417,45	0,730
18,6	331,9	413,3	44,33	457,63	0,725
21,1	373,7	465,5	52,40	517,90	0,721
23,2	405,6	503,2	57,20	560,40	0,723
25,5	448,2	553,0	66,25	619,15	0,724
28,0	492,1	604,1	74,90	679,00	0,725
31,4	567,9	687,9	88,21	776,11	0,731

Wie man sieht, ist bei dem ersten Gemische aus gleichen Gewichtstheilen Alkohol und Schwefeläther das Verhältniß zwischen der Spannkraft des Gemischdampfes und der Summe der Spannkraften des Alkohols und des Schwefeläthers in allen Temperaturen ganz unzweideutig constant denn die Schwankungen in den Werthen der letzten Spalte sind ganz unregelmäßig und die Abweichungen vom Mittel 0,628 so klein, daß sie vollständig innerhalb der Grenzen der unvermeidlichen Beobachtungsfehler liegen. Bei dem zweiten Gemische könnte man zweifelhaft seyn, ob nicht mit steigender Temperatur eine Abnahme in dem Werthe  $\frac{\mu}{\pi}$  eintrete. Indefs auch hier sind die Abweichungen vom Mittel nicht größer, als daß sie noch vollständig innerhalb der Grenzen der unvermeidlichen Beobachtungsfehler lägen; als Mittel ergibt sich 0,7294, und selbst für die erste Beobachtung, welche das Verhältniß 0,745 giebt, ist der Unterschied zwischen der directen Beobachtung und dem aus dem berechneten Mittel sich ergebenden Werthe für die Spannung nicht größer, als daß er nicht noch vollständig durch die unvermeidlichen Ungenauigkeiten erklärt werden könnte. Zudem verlaufen auch die Schwankungen nicht so regelmäßig, daß sie zu der Annahme eines stetigen Sinkens des Verhältnisses berechtigten. Auch für dieses Gemisch scheint daher das Verhältniß in allen Temperaturen dasselbe zu seyn.

Für ein drittes von mir untersuchtes Gemisch findet dagegen eine stetige Abnahme des Verhältnisses zwischen der Spannung des Gemischdampfes und der Summe der Spannkraft der Bestandtheile statt, nämlich für das Gemisch 1 Gewichtstheil Schwefeläther und 0,25 Gewichtstheile Alkohol. Ich theile in der folgenden Tabelle auch einige der für dieses Gemisch beobachteten Werthe mit.

3. Gemisch aus 1 Gewichtsth. Aether und 0,25 Gewichtsth. Alkohol.

Temp.	Dampfspannung des			Summe von Spalte 3 und 4	$\frac{p}{\pi}$ Verhältniß
	Gemisches	Schwefel- äther	Alkohols		
°	mm	mm	mm	mm	
7,2 C.	231,6	264,7	24,37	289,07	0,800
10,3	262,1	301,5	28,00	329,50	0,797
13,6	296,5	340,0	32,60	372,60	0,796
16,2	329,9	379,2	38,25	417,45	0,790
18,6	358,1	413,3	44,33	457,63	0,783
21,1	401,2	465,5	52,40	517,90	0,780
23,2	435,3	503,2	57,20	560,40	0,783
25,5	478,0	553,0	66,25	619,15	0,776
28,0	527,1	604,1	74,90	679,60	0,776
34,6	675,3	767,4	104,20	871,60	0,774

Wie man sieht, nimmt hier der Werth des Verhältnisses langsam aber stetig ab.

Spannkraft der Dämpfe aus Gemischen von Schwefel-  
äther und Schwefelkohlenstoff.

Außer den im bisherigen mitgetheilten liegen auch einige Messungen des Hrn. Regnault vor, welche die erwähnte Relation zu prüfen gestatten; es sind das die im XXVI. Bande der *Mémoires* der Pariser Akademie mitgetheilten Messungen der Spannkraft von Gemischen aus Schwefeläther und Schwefelkohlenstoff. Dieselben erstrecken sich über drei Gemische, über ein Gemisch aus nahezu gleichen Gewichten beider Flüssigkeiten, ein Gemisch von 56 Volumtheilen Aether und 41 Volumtheilen Schwefelkohlenstoff und ein Gemisch aus 62 Volumen Schwefelkohlenstoff und 38 Volumen Schwefeläther. Nach den Versuchen der Herren Bussy und Baignet, welche ich bei einer Wiederholung bestätigt fand, findet bei Herstellung

dieser Gemische eine Abkühlung statt, welche bei gleichen Volumen der Bestandtheile 3°,55 C. beträgt. Nach der Bemerkung des Hrn. Jochmann müßte daher hier mit steigender Temperatur eine stetige Abnahme des Verhältnisses zwischen der Spannung des Gemischdampfes und der Summe der Spannkraft der Dämpfe der Bestandtheile stattfinden. Folgende Tabellen enthalten, in derselben Anordnung wie die vorigen, die Versuchsergebnisse des Hrn. Regnault.

1. Gemisch nahezu gleicher Gewichte von Aether und Schwefelkohlenstoff.

Temp.	Dampfspannung des			Summe von Spalte 3 und 4	$\frac{\mu}{\pi}$ Verhältniß
	Gemisches	Aethers	Schwefel- kohlenstoff		
°	mm	mm	mm	mm	
—16,71 C.	80,59	80,3	56,3	136,6	0,590
—11,36	105,26	106,0	74,0	180,0	0,584
—11,02	107,67	108,0	75,2	183,2	0,587
— 8,94	119,18	119,6	83,4	203,0	0,587
— 8,53	121,77	122,2	84,8	207,0	0,588
— 8,44	122,73	122,5	85,2	207,7	0,590
— 7,15	130,40	131,4	90,8	222,2	0,586
— 7,14	130,82	131,3	90,8	222,1	0,589
— 4,01	151,76	152,3	106,0	258,3	0,587
0,00	182,92	182,3	126,5	308,8	0,592
8,93	271,38	274,0	190,2	464,2	0,584
9,07	274,02	275,7	191,3	467,0	0,587

2. Gemisch aus 56 Volumtheilen Aether und 41 Volumtheilen Schwefelkohlenstoff.

Temp.	Dampfspannung des			Summe von Spalte 3 und 4	$\frac{\mu}{\pi}$ Verhältniß
	Gemisches	Aethers	Schwefel- kohlenstoff		
°	mm	mm	mm	mm	
8,01 C.	253,76	263,0	183,0	446,0	0,569
9,46	268,81	280,0	195,0	475,0	0,565
11,17	288,55	301,4	209,2	510,6	0,565
12,88	309,50	323,3	224,0	547,3	0,565
16,22	353,33	371,8	257,0	628,8	0,562
18,62	388,42	410,8	282,6	693,4	0,560
21,12	434,88	452,3	312,0	764,3	0,560
23,68	478,38	500,0	344,0	844,0	0,566
26,89	538,77	566,7	388,8	955,5	0,563
30,09	603,93	638,0	436,2	1074,2	0,562
32,65	659,45	699,3	478,8	1178,1	0,560
35,61	730,33	777,2	531,6	1308,8	0,558
38,18	795,80	856,2	581,5	1437,7	0,558

Bei beiden Gemischen ist das Verhältniß  $\frac{\mu}{\pi}$ , wie man sieht, wieder ganz unzweideutig constant. Anders dagegen bei dem dritten von Hrn. Regnault untersuchten Gemische, dort findet eine zwar geringe aber unzweideutige Abnahme des Verhältnisses zwischen der Spannung des Gemengdampfes und der Summe der Dampfspannungen der Bestandtheile statt.

3. Gemisch von 62 Volumen Schwefelkohlenstoff und 38 Volumen Schwefeläther.

Temp.	Dampfspannung des			Summe von Spalte 3 und 4	$\frac{\mu}{\pi}$ Verhältniß
	Gemisches	Aethers	Schwefel- kohlenstoff		
	mm	mm	mm	mm	
4,72 C.	207,58	228,2	158,8	387,0	0,536
9,31	252,33	278,8	193,8	472,6	0,536
12,00	288,96	319,5	221,8	541,3	0,534
17,00	344,14	384,0	264,5	648,5	0,530
20,54	395,52	442,3	305,0	747,3	0,529
24,07	451,79	508,7	349,5	858,2	0,526
27,19	506,63	573,2	392,8	966,0	0,524
30,79	575,90	654,3	448,3	1102,6	0,522
33,28	627,82	717,2	489,0	1196,2	0,520
36,01	688,73	786,5	539,5	1326,0	0,519
39,44	772,49	927,0	607,2	1534,2	0,503

Auch die Versuche des Herrn Regnault bestätigen somit die oben erwähnte Relation nicht, sie zeigen vielmehr in Uebereinstimmung mit meinen eigenen Versuchen, daß die Beziehung zwischen der Dampfspannung eines Gemisches zweier Flüssigkeiten und der Summe der Dampfspannungen der Bestandtheile wesentlich abhängt von den Mengenverhältnissen der Bestandtheile.

Es ergibt sich nämlich aus diesen Versuchen, daß stets, wenn gleiche Gewichtsmengen der einzelnen Flüssigkeiten gemischt werden, daß dann die Spannkraft des Gemischdampfes zu der Summe der Dampfspannungen der Bestandtheile in einem für alle Temperaturen constanten Verhältnisse steht, einerlei welche Temperaturänderung bei der Herstellung des Gemisches stattfindet. Denn das ist sowohl bei den Gemischen aus Alkohol und Wasser der Fall, welche bei dem Vermischen sich beträchtlich erwärmen, als

auch bei den Gemischen aus Alkohol und Schwefeläther und bei den Gemischen aus Schwefeläther und Schwefelkohlenstoff, welche bei dem Zusammenmischen sich abkühlen.

Auch bei den Gemischen, bei welchen die Gewichtsmengen der Bestandtheile verschieden sind, zeigt sich diese Constanz noch, so lange die Mengenverhältnisse nicht zu sehr von der Einheit abweichen; da jedoch verhalten sich die Gemische verschieden; bei den Gemischen aus Alkohol und Wasser stehen die Dampfspannungen der Gemische zur Summe der Dampfspannungen der Bestandtheile in einem constanten Verhältnisse, so lange die Quantität des Wassers nicht mehr als die doppelte jener des Alkohols ist. Erst wenn die Wassermenge das 2,5fache der Alkoholmenge beträgt, scheint das Verhältniß nicht mehr constant zu seyn, aber auch dann nur in niederen Temperaturen. In diesen steigt es bis zu einem bestimmten Werthe, welchen es dann in höheren Temperaturen constant behält. Es scheint dann der Einfluß des Wassers der vorwiegende zu seyn, dessen Dampfspannung in den hier beobachteten Temperaturgränzen rascher ansteigt, als die Dampfspannung des Alkohols. Nach der anderen Seite läßt sich dagegen bei den Gemischen aus Alkohol und Wasser mit Sicherheit eine Abweichung nicht constatiren, denn so sehr auch in den ersten der angeführten Gemische die Menge des Alkohols jene des Wassers überwiegt, eine Abnahme des Verhältnisses  $\frac{p}{\pi}$  findet nicht unzweideutig statt.

Anders ist es bei den Gemischen aus Alkohol und Schwefeläther; auch hier ist der Werth des Verhältnisses zwischen der Spannkraft des Gemischdampfes und der Summe der Spannkraft der Bestandtheile ein in allen Temperaturen constanter, bis die Aethermenge doppelt so groß ist als die des Alkohols. Wird aber die Aethermenge die vierfache, so steigt die Spannkraft des Gemisches langsamer als die Summe der Spannkraft der Bestandtheile. Die Spannkraft des Aetherdampfes steigt innerhalb der hier beobachteten Temperaturgränzen bedeutend langsamer als die

**Spannkraft des Alkoholdampfes; in dem langsamern Ansteigen der Spannkraft des Gemischdampfes tritt also bei überwiegender Aethermenge der Einfluss des Aetherdampfes vorwiegend auf. Wahrscheinlich wird deshalb wohl bei bedeutend vorwiegendem Alkoholgehalt die Dampfspannung des Gemisches rascher wachsen als die Summe der Bestandtheile. Aehnliches zeigt sich bei den Gemischen aus Schwefeläther und Schwefelkohlenstoff; auch hier ist das Verhältniss zwischen der Dampfspannung des Gemisches und der Summe der Dampfspannungen der Bestandtheile in allen Temperaturen dasselbe, so lange die Menge des Schwefelkohlenstoffs nicht zu sehr überwiegt; ist das wie bei dem letzten Gemische der Fall, so zeigt sich auch wieder der vorwiegende Einfluss des Schwefelkohlenstoffdampfes in dem langsamern Wachsen der Dampfspannung des Gemisches. In diesem Falle nimmt die Dampfspannung des Gemisches sogar noch langsamer zu als jene des Bestandtheils, dessen Dampfspannung am langsamsten wächst, als jene des Schwefelkohlenstoffs, der Quotient aus beiden sinkt von 1,307 auf 1,271; während bei dem Gemische aus Alkohol und Aether, dessen Dampfspannung langsamer wächst, als die Summe der Dampfspannungen der Bestandtheile, das Verhältniss zwischen der Dampfspannung des Gemisches und jener des Aetherdampfes in allen Temperaturen dasselbe ist.**

**Es ergibt sich sonach, dass die Mengenverhältnisse der einzelnen Bestandtheile auch auf den Verlauf des Verhältnisses zwischen den Spannungen der Gemische und der Summe der Spannkraft der einzelnen Bestandtheile von wesentlichem Einflusse sind. In welcher Weise aber die einzelnen Bestandtheile der Gemische von Einfluss sind, und wie weit das Verhältniss derselben von der Einheit abweichen darf, ohne dass die Constanz des Verhältnisses zwischen der Spannkraft des Gemischdampfes und der Summe der Dampfspannungen der Bestandtheile gestört wird, das lässt sich nach den vorliegenden Versuchen nicht entscheiden, da mit Ausnahme der Alkoholgemische in den vorlie-**

genden Versuchen die Mengenverhältnisse nicht hinreichend variirt sind. Das gilt auch von den, aufser den bisher besprochenen, von Herrn Regnault angestellten Versuchen über die Dampfspannungen zweier Gemische von Chlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff, das erste nach gleichen, das zweite nach Volumen gemischt, die sich verhalten wie 145 zu 60, und eines Gemisches von Alkohol und Benzin, dessen Mengenverhältnisse nicht angegeben sind. Bei den beiden ersten Gemischen nimmt das Verhältniß zwischen der Spannung des Gemischdampfes und der Summe der Dampfspannungen der einzelnen Bestandtheile mit steigender Temperatur ab, obwohl in beiden der Bestandtheil überwiegt, dessen Spannung am raschesten mit der Temperatur innerhalb der Gränzen der Beobachtung zunimmt, nämlich der Chlorkohlenstoff; bei dem letzten Gemische ist das Verhältniß constant.

Ich behalte mir vor auf alle diese Fragen zurückzukommen, wenn ich die Versuche über diesen Gegenstand wieder aufnehmen kann.

Bonn, im Juli 1866.

## **II. *Die Sedimentär-Erscheinungen und ihr Zusammenhang mit verwandten physikalischen Verhältnissen; von Franz Schulze in Rostock.***

Als vor sechszehn Jahren in dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> Th. Scheerer seine Beobachtungen über das Absetzen aufgeschlämmter pulverförmiger Körper in Flüssigkeiten mittheilte, waren mir die betreffenden Erscheinungen schon längst nicht mehr neu; ich hatte jedoch nur gelegentlich in meiner Abhandlung: *Anleitung zur Untersuchung der Ackererden*<sup>2)</sup> eine kurze No-

1) Band LXXXII, S. 419.

2) *Jahrbücher der Acad. zu Eldena* I. Band S. 328 (Greifswald 1848).



tiz darüber gegeben. Veranlassung zur Beachtung des Gegenstandes bot sich mir vielfach zuerst bei dem Schlämmen von Erdgemischen, später und noch mehr bei einem auf die Verwitterung des Feldspaths bezüglichen Versuche dar; letzterer ging dahin, den Antheil von reinem und kohlen-säurehaltigem Wasser, Kalkwasser, in kohlensäurehaltigem Wasser gelöstem kohlensaurem Kalk, wässrigen Lösungen von Aetzammoniak und kohlensaurem Ammoniak u. s. w. an der Zersetzung feinpulverisirten Feldspaths vergleichend zu ermitteln; das Pulver blieb längere Zeit in verschlossenen, wiederholt umgeschüttelten Flaschen mit den einzelnen Flüssigkeiten in Berührung, und zeigte in der Art wie es sich jedesmal nach dem Aufschütteln des Flascheninhaltes bei ruhigem Stehen verhielt, sehr in die Augen fallende, durch die Natur der einzelnen wässrigen Flüssigkeiten bedingte Verschiedenheiten: reines Wasser und Aetzammoniak verhielten sich ganz gleich; kaum bemerklich davon abweichend verhielt sich das Gemisch mit kohlensäurehaltigem Wasser. Kalkwasser dagegen und nächst diesem die wässrige Lösung des kohlensauren Ammoniaks repräsentirten gegen jene den größten Gegensatz in Bezug auf die Sedimentirung des darin suspendirten Pulvers, so daß ich geneigt war eine durch diese Stoffe herbeigeführte stärkere chemische Zersetzung des Feldspaths zu vermuthen. Die Vermuthung erwies sich jedoch bei späterer Prüfung des Inhaltes der Flaschen als irrig; die Menge und Beschaffenheit der Zersetzungsproducte stand in keinerlei Verhältniß zu jenen Erscheinungen. Was letztere betrifft, so blieb ihnen meine Aufmerksamkeit dauernd zugewandt; erst in neuerer Zeit jedoch gewannen die darauf gerichteten Versuche diejenige Ausdehnung auf verwandte Phänomene hin, wodurch eine gewisse Erklärung der wunderbaren Sedimentirverhältnisse, wenigstens der nahe Zusammenhang mit anderen Erscheinungen, auch Aussicht auf manche praktische Verwerthung, gefunden wurde, und es der Mühe werth erschien, den Gegenstand dem Interesse der Physiker von Neuem zu empfehlen.

Die Schnelligkeit des Niederfallens fester Körper in ei-

ner Flüssigkeit geringeren specifischen Gewichtes erweist sich nur in so weit von der Differenz der beiderlei specifischen Gewichte, von der Consistenz der Flüssigkeit, von dem kubischen Inhalte des festen Körpers, von seiner Gestalt und besonders von den Gestaltungsverhältnissen der Oberfläche, welche sich in der Fallrichtung befindet, abhängig, als die Theile des festen Körpers ein gewisses Maafs der Kleinheit nicht überschreiten.

Feste Substanzen von feinsten Zertheilung, besonders solche, welche unter dem Mikroskope amorph erscheinen und das Phänomen der Brown'schen Molekularbewegung darbieten, bleiben in reinem Wasser und manchen anderen Flüssigkeiten Tage, Wochen und Monate lang suspendirt, so dafs die Flüssigkeit davon ein trübes, mindestens opalisirendes Ansehen hat. Das Hinzufügen geringer Mengen einer Lösung von Alaun, Leim, Kalk, kohlensaurem Ammoniak, verschiedenen anderen Salzen, desgleichen Säuren u. s. w. hebt zauberhaft schnell die unbekannte Ursache auf, durch welche die Senkung der festen Körpertheilchen in der Flüssigkeit verhindert wird; dieselben treten zu flockigen Aggregaten oder käsigem Gerinseln ähnlichen Massen zusammen und fallen nun mehr oder minder schnell nieder, so dafs die Flüssigkeit alsbald geklärt erscheint; an dem Niederschlage ist die Molekularbewegung verschwunden und die Theilchen zeigen sich unter dem Mikroskope zu Gruppen gehäuft. Bei Alaun, wenn er mit hartem Wasser gemischt wird, und in anderen Fällen, wo das Klärmittel gegen einzelne Bestandtheile des Flüssigkeitsgemisches chemisch reagirt, können die hierbei erzeugten Fällungen respective Coagulirungen eine combinirte Wirkung hervorbringen, auch wohl für sich allein schon ausreichen, die suspendirten Stoffe, denen sie bei ihrer Bildung begegnen, mit niederzureißen: der Erfolg ist aber keineswegs auf Fälle dieser Art beschränkt, tritt vielmehr ebenso in eklatantester Weise auch da hervor, wo Mitwirkung chemischer Action gänzlich ausgeschlossen ist. So vielseitig bekannt und auch schon von alter Zeit her zum Theil technisch aus-

gebeutet diese Thatsachen sind, so fand doch das Material der darauf bezüglichen Kenntnisse bisher weder wissenschaftlich noch praktisch die ihm gebührende Ausbeutung.

Die Versuche, worüber ich nachstehend berichte, dürften als ein Beitrag zur Lösung der Aufgabe nach beiden Seiten hin angesehen werden. Was insbesondere die praktische Nutzung betrifft, so bemerke ich gleich im Voraus, daß, seitdem ich mich von der außerordentlichen Leistung der Leimlösung als Klärmittel überzeugt habe, Hausenblase, in Form einer jedesmal frisch bereiteten Abkochung, zu den mir bei Handhabung mancher schwer filtrirbarer Fällungen (z. B. schwefelsaurer Baryt aus essigsaurer Lösung) unentbehrlich gewordenen Hilfsmitteln analytischer Operationen gehört, da Minimalquantitäten, welche als Verunreinigung des Gemisches kaum entfernt in Betracht kommen können, — etwa zwei bis drei Tropfen der Abkochung auf hundert Kubikcentimeter des Flüssigkeitsgemisches — ausreichen. Daß überhaupt die Filtrirbarkeit einer Flüssigkeit, welche fein vertheilte feste Körper suspendirt enthält, in nahem Verhältniß zu der Disposition des Gemisches bei ruhigem Stehen sich zu klären steht, ist wohl jedem experimentirenden Chemiker bekannt, ebenso die Abhängigkeit beider Erscheinungen von der Beschaffenheit der Flüssigkeit, insbesondere von den in derselben gelösten Stoffen.

Ein und derselbe Niederschlag, jenachdem die Fällung vollständig oder unvollständig, jenachdem das Fällungsmittel gerade ausreichend oder im Ueberschuß zugesetzt, jenachdem die Fällung aus der einen oder der anderen Lösung geschehen war, zeigt in höchst ungleichem Grade Neigung sich abzusetzen; und überall da, wo die Sedimentirung mit flockiger oder einer Coagulirung ähnlicher Anordnung des Niederschlags geschieht, oder auf sonstige Weise das Gemisch ein äufseres Ansehen darbietet, welches seine Neigung sich zu klären ausdrückt, darf auch sicher erwartet werden, es werde die Flüssigkeit rasch und klar durchs Filter gehen. Häufig geht eine Filtration erwünscht von Statten, beim Auswaschen des Filterinhaltes aber tritt ein Moment

ein, wo das Filtrat trübe abläuft und der Niederschlag anfängt die Poren des Filters zu verstopfen. Diefes erklärt sich einfach daraus, dafs wenn die in der Flüssigkeit gelösten Stoffe, welche die Klärung bedingen, durch Auswaschung entfernt sind, das Gemisch sich ferner so verhält, als ob jener Stoff von vornherein nicht vorhanden gewesen wäre. Man kann sich, um die Auswaschung ohne solche Störung zu vollenden, damit helfen, dafs man dem Waschwasser ausreichende Minima eines Klärmittels, welches in dem concreten Falle das Versuchsergebnis nicht stört, zusetzt. Wie wenig der Filterinhalt durch solche Beimischung verunreinigt zu werden braucht, ergibt sich aus einer einfachen Betrachtung: Die Hausenblasenlösung zeigt sich noch hinreichend wirksam bei einem Gehalte an höchstens  $\frac{1}{25000}$  fester Leimsubstanz; gesetzt, das Filter mit seinem Inhalte schliesse nach dem Abtropfen der Flüssigkeit von dieser noch 2,5 Gramm (eine für die meisten quantitativ-analytischen Versuche gewifs nicht zu niedrig angenommene Menge) ein, so beträgt das Gewicht der Leimsubstanz, welche dem Filter und dessen Inhalte adhärirt, nur 0,0001 Gramm.

Beim Beginn der Versuche, welche darauf abzielten, den physikalischen Grund der Sedimentirwirkungen zu erforschen, richtete ich mein Augenmerk hauptsächlich auf eine Erscheinung, welche sich stets im Gefolge vorausgegangener Klärung trüber Flüssigkeitsgemische zeigte, nämlich das vergrößerte Volumen des nach vollendetem Sedimentiren gebildeten Bodensatzes und, damit im nächsten Zusammenhange stehend, die viel grössere Leichtigkeit, womit derselbe sich wieder aufrühren oder aufschütteln liefs, gegenüber den aus reinem Wasser gebildeten Sedimenten gleich grosser Mengen derselben pulverförmigen festen Substanz. Dieser Parallelismus gab Veranlassung, die Capillaritätsverhältnisse der betreffenden Flüssigkeiten mit in das Bereich der vergleichenden Beobachtungen zu ziehen, und führte zur Auffindung der Thatsache: *dafs eine wässrige Lösung mehr oder weniger in dem Verhältnifs die Klärung*

begünstigt, wie dieselbe, in einem Capillarrohre durch Emporsaugung gehoben, bis zu einem Niveau sinkt, welches höher ist, als auf welches sie sich durch capillares Emporsteigen erhebt. Bei reinem Wasser, ebenso bei Lösungen, welche die Klärung nicht begünstigen, sind beiderlei Niveaus gleich und stimmen annähernd mit demjenigen überein, bis zu welchem eine klärende Lösung <sup>1)</sup>, wenn sie in dem Capillarrohre durch Emporsteigen gehoben wird, sinkt. Die Differenz der beiderlei Niveaus bei einer klärenden Lösung wächst im Allgemeinen mit Verminderung des Lumens der Capillarröhren.

Zu den Capillaritäts-Versuchen dienten sechs verschiedene möglichst cylindrisch-calibrische Glasröhren, deren mittlerer Durchmesser sich aus dem Gewichte des Inhaltes an Quecksilber (bei  $+10^{\circ},8$  C.) berechnete.

No. des Rohres	Rohrlänge Meter	Inhalt an Quecksilber Gramm	Berechneter Durchmesser Millimeter
1.	0,452	4,1139	0,9234
2.	0,448	2,4501	0,7158
3.	0,4475	0,9521	0,4465
4.	0,448	0,5055	0,3231
5.	0,448	0,2312	0,2199
6.	0,451	0,1484	0,1757

Sämmtliche Niveaubestimmungen geschahen kathetometrisch, und die Versuche wurden in einem Raum vorgenommen, dessen Temperatur nur wenig um das Mittel von  $+15^{\circ},8$  C. schwankte. Die Auswahl der den Versuchen unterworfenen Flüssigkeiten war durch die vorausgegangenen Beobachtungen über Sedimentirerscheinungen motivirt. Die Ungunst äußerer Verhältnisse nöthigte zu einer vorzeitigen Unterbrechung der Versuche, so daß diese theils in den mancherlei einzelnen Fällen, wo die Unwahrschein-

1) Selbstverständlich ist nur derjenige Verdünnungsgrad der klärenden, respective nicht klärenden, Lösungen gemeint, wobei nicht schon durch das specifische Gewicht und die vergrößerte Cohäsion Unterschiede in der Capillärerhebung gegenüber dem reinen Wasser bedingt sind.

lichkeit der Resultate weitere Controle wünschenswerth erscheinen liefs, nicht wiederholt sind, theils in ihrer Ausdehnung, da die Lösungen mancher anderen unorganischen und organischen Körper, mindestens auf weitere Verdünnungsgrade der beobachteten Flüssigkeiten, bei Weitem nicht den wünschenswerthen Grad von Vollständigkeit erlangt haben. Die Capillarröhren wurden nach jedem Versuche möglichst gereinigt und vor jeder einzelnen Beobachtung mit der betreffenden Flüssigkeit benetzt. Bei dem mannigfaltigen Wechsel verschiedener Lösungen jedoch, welche zu dem Versuche dienten, war die vollständige Reinigung nur schwer zu erreichen; wenn nach geschehener Reinigung auch die Capillarerhebung des reinen Wassers mit den ursprünglichen Zahlen übereinstimmt, so war diefs doch bei wässrigen Lösungen, wenn die damit gefundenen Beobachtungsergebnisse gegen einander verglichen wurden, nicht selten in so wenig befriedigendem Grade der Fall, daß es der öfteren Wiederholung einer und derselben Beobachtung bedurfte, um einiger Maßen constante Zahlen zu bekommen, und auch letztere mögen vielfach noch nicht der richtige Ausdruck der Verhältnisse seyn, welche durch die Untersuchung aufgedeckt werden sollten.

Die nachstehende Tabelle giebt eine Zusammenstellung der ganzen Versuchsreihe und zwar ohne Weglassung derjenigen Beobachtungsergebnisse, welche, als Ausdruck unvollkommener Reinheit der Röhren oder sonstiger Abnormitäten, weder mit den übrigen Zahlen der Reihe, noch mit den bisher bekannten allgemeinen Capillaritätsverhältnissen in klarem und einfachem Zusammenhang zu bringen sind. Die Niveauhöhen sind in Millimetern ausgedrückt, *a*) bedeutet diejenige, zu welcher sich die Flüssigkeit in dem mit dieser benetzten Capillarröhre erhebt; *b*) diejenige, auf welche sie sinkt, wenn sie durch Aufsaugen über das Capillarniveau *a* gehoben worden war.

(Hier folgt die Tabelle.)

IV	Niveauhöhe	arröhren	
		IV.	
		Bezeichnung der Flüssig resp. Verdünnungsgra	
		Niveauhöhe	
		a	b
89		Kalilauge (Kalihydrat) 1 : 11,25	86,75
89		1 : 32,25	87,5
90		1 : 33,75	96,25
94		1 : 17,75	90,25
75			
98		Kohlensaures Ammoniak 1	
37		10 11,25	91,25
67		Wässrige Lösung von 2fact	
69		sauren Kalk 38,25	87,5
81		Gypslösung 1 Gyps zu 5090,75	91,75
84		1 - - 10091,25	91,5
85		1 - - 20091,25	91,25
71			
117		Alaunlösung 1 Alaun zu 58,0	94,5
		1 - - 40,0	90,5
88		1 - - 108,75	91,25
88		1 - - 286,25	92,0
92		- - 2092,0	92,5
88			
92		Leimlösung 1 Leim zu 279,75	85,5
98		1 - - 25080,25	87,75
		1 - - 25076,5	90,5
90		1 - - 50075,0	91,5
135			
101			
98			
90			
95			

	V.			VI.		
	Niveauhöhe		Differenz	Niveauhöhe		Differenz
	<i>a</i>	<i>b</i>		<i>a</i>	<i>b</i>	
45,5	50,5	125,5	75,0	78,0	160,5	82,5
5,25	111,25	124,5	13,25	76,25	168,75	92,5
12,5	131,75	175,0	43,25	115,0	167,5	52,5
12,5	127,25	161,75	34,5	133,0	168,75	35,4
0	135,0	177,0	42	167,5	197,5	30,0
0,5	129,0	136	5,0	139	171,75	32,25
1,0	131,5	132,0	0,5	93,0	197,0	104,0
0,25	121,25	170,25	49,0	121,25	170,25	49,0
0	128,5	162,5	34,0	133,0	173,75	40,75
36,5	117,25	129,0	11,45	161,75	169,25	7,5
0,5	112,0	204,75	92,75	117,75	170,75	63,0
12,5	137,0	137,75	0,75	139,75	172,5	32,75
5,75	137,5	175,75	38,25	138,5	172,5	34,0
0,5	137,0	137,5	0,5	170,75	172,75	2,0
5,75	106,25	123,75	17,5	121,0	158,5	37,5
7,5	112,25	127,75	15,5	127,75	166,75	39,5
14,0	114,25	130,75	16,5	122,0	170,0	48,0
16,5	94,5	129,5	35,25	100,5	172,75	72,25



Die *zweite Versuchsreihe* bezog sich auf das Volumen, welches gleiche Mengen pulverförmiger (unlöslicher) Körper einnehmen, je nachdem sie sich aus Wasser oder einer klärenden Flüssigkeit gesenkt haben, zugleich verglichen mit der weiteren Volumenverminderung, welche sie nach vollendeter Senkung durch Zusammenrütteln erleiden, ferner verglichen mit der aus der Schwierigkeit des Umschüttelns erkennbaren Lockerheit der Sedimente. Als pulverförmige Substanz diente zu den meisten Versuchen Quarzpulver aus der Berliner Porzellanfabrik, wie es dort als Zusatz zu der Porzellanmasse verwendet wird. Dasselbe war vor dem Gebrauche gegläht, mit starker Salzsäure ausgekocht, darauf mit destillirtem Wasser vollständig ausgewaschen und nochmals gegläht. Um zu sehen, ob auch bei viel weniger fein vertheilten Körpern durch sedimentirend wirkende Flüssigkeiten ähnliche Erscheinungen sich zeigen, wurde feiner Braunkohlensand (zuvor durch Auskochen mit starker Salpetersäure u. s. w. gereinigt) denselben Versuchen unterworfen. Gleiche Gewichtsmengen eines und desselben Pulvers wurden in einem graduirten (in Kubikcentimeter getheilten) Glasrohr von ungefähr 1,5 Centimeter Durchmesser mit der betreffenden Flüssigkeit geschüttelt, das Glas sodann ruhig hingestellt, bis die Sedimentirung vollendet war und das Volumen des Sedimentes sich nicht mehr verminderte; nach geschehener Ablösung des Volumens wurde das Glas auf einer weichen Unterlage wiederholt aufgestoßen, um eine Zusammenrüttelung des Sediments zu bewirken, und die hierdurch bewirkte weitere Volumsverminderung beobachtet. Mit den hierbei beobachteten Verhältnissen parallel zeigten sich in den Sedimenten die zuvor erwähnten Unterschiede in Bezug auf die Leichtigkeit, womit durch Umschütteln des Inhaltes der Glasröhren das Sediment sich wieder aufrühren liefs. Da die Röhren nicht bis zum Rande, sondern auf eine Entfernung von 5 Centimetern von demselben mit Flüssigkeit gefüllt waren, so unterstützte die beim Aufsetzen des Daumes auf die Mündung des Rohres eingeschlossene Luft, wenn das Rohr um-

gekehrt umgeschüttelt wurde, das Aufrühren des Sedimentes. Ein annähernd vergleichender Ausdruck für die Cohäsion der sedimentirten Partikelchen gegen einander dürfte darin gefunden werden, wie oft geschüttelt werden mußte, um ein vollständiges Aufrühren zu bewirken.

31 Gramm *Braunkohlensand* (trocken den Raum von 20 Kubikcentim. einnehmend) erfüllten, aus *destillirtem Wasser* ruhig niedergesenkt, den Raum von 19,8 Cubikcentim. Dieses Volumen verminderte sich durch möglichstes Zusammenrütteln auf 18,8 Cubikcentim.; es bedurfte dann eines funfzigmaligen Schüttelns, um den Sand wieder aufzurühren.

Bei Wiederholung desselben Versuchs mit Lösungen von schwefelsaurem Kali, deren Gehalt an Salz in 10 verschiedenen Versuchen zwischen 0,1 und 10 Proc. variirten, ging das Volumen des ruhig sedimentirten Sandes jedesmal auf 23 Cubikcentim. herab und verminderte sich durch Zusammenrütteln constant auf 19,5 Cubikcentim. Zum Aufrühren war ein 35maliges Umschütteln erforderlich.

Aus einer nur 0,05 Proc. schwefelsaures Kali enthaltenen Lösung senkte sich die gleiche Menge Sand bei ruhigem Stehen auf 22,3 Cubikcentim. und durch Zusammenrütteln auf 19,5 Cubikcentimeter.

In Kalkwasser zeigte sich das Volumen des Sand-Sedimentes von dem Kalkgehalt der Flüssigkeit nach folgendem Verhältniß abhängig: in concentrirtem Kalkwasser betrug es 23,8, nach dem Zusammenrütteln 20,1; in einem Gemische gleicher Raumtheile Kalkwassers und destillirten Wassers 23,5 und resp. 19,5; in dem Gemische von 1 Theil Kalkwasser und 4 Theilen destillirtem Wasser 23,4 resp. 19,4; bei 1 Theil Kalkwasser und 8 Theilen destillirtem Wasser 23,3 resp. 19,4; bei 1 Th. Kalkwasser und 16 Th. destillirtem Wasser 23,1 resp. 19,2.

Weitere Ausdehnung erfuhren die Versuche mit *Quarzpulver*:

15 Gramm *Quarzpulver* (trocken zusammengerüttelt den Raum von 10 Cubikcentim. einnehmend) erfüllten, aus destillirtem Wasser ruhig niedergesenkt, nach 24 Stunden den

Raum von 10,3, nach dem Zusammenrütteln von 9,9 Cubikcent. Hatte die Sedimentirung 2 Stunden gedauert, so war zum Aufrühren des Sedimentes ein 46 maliges, nach 24 Stunden ein 30 maliges Umschütteln nöthig. In gleicher Weise wurde comparativ mit derselben Quantität Quarzpulver und mit Lösungen verschiedener Concentration von schwefelsaurem Kali, Gyps, Kalk, zweifach kohlensaurem Kalk, Baryt, Salzsäure, Alaun und Leim experimentirt. Die Beobachtungsergebnisse sind nachstehend tabellarisch geordnet. Wegen der Lösungen von Eiweiß, Gummi, Rohr- und Trauben-Zucker bemerke ich jedoch, daß die hierauf bezüglichen Versuche einer spätern Revision vorbehalten bleiben, welche sich zugleich auf noch manche andere Stoffe ausdehnen soll.

Bezeichnung der Flüssigkeit	Zeitraum des Sedimentirens	Volumen des Sedimentes Cubikcentim.		Wie vielmal umgeschüttet werden mußte, um das Aufrühren des Sedimentirens zu bewirken
		nach ruhigem Stehen	nach d. Zusammenrütteln	
Destillirtes Wasser	24 Stunden	10,6	9,9	70
Schwefelsaures Kali				
do. 1 Salz 10 Wasser	24 »	12,0	10,2	5
» 1 » 20 »	» »	11,9	10,2	5
» 1 » 100 »	» »	12,0	10,1	
» 1 » 1000 »	» »	11,9	10,1	
» 1 » 2000 »	» »	12,0	10,2	
» 1 » 4000 »	» »	12,0	10,2	
» 1 » 8000 »	» »	11,5	10,2	
Kalkwasser 1 Kalkhydrat				
1000 Wasser	» »	14,5	13,0	1 bis 2
do. 1 2000 Wasser	» »	13,7	12,8	2
» 1 4000 »	» »	12,9	11,1	4
» 1 8000 »	» »	12,1	11,1	4
» 1 16000 »	» »	12,0	11,0	4
» 1 20000 »	» »	12,0	11,0	6
» 1 32000 »	» »	11,1	10,6	31
» 1 64000 »	» »	10,6	10,0	36
1 kohlen. Kalk 500 kohlen-säurehaltig Wasser	12 »	12,1		15
do. 1 1000 Wasser	» »	12,0		15
» 1 2000 »	» »	12,1		23
» 1 4000 »	» »	11,9		23
» 1 8000 »	» »	11,8		24

Bezeichnung der Flüssigkeit	Zeitraum des Sedimentirens	Volumen des Sedimentes Cubikcentim.		Wie vielmal umgeschüttelt werden mußte, um das Aufrühren des Sedimentes zu bewirken
		nach ruhigem Stehen	nach d. Zusammenrütteln	
<b>1 kohlen. Kalk 12000 kohlen-säurehaltig VVasser</b>	<b>12 Stunden</b>	<b>11,6</b>		<b>32</b>
do. 1 16000 VVasser	» »	11,6		34
» 1 20000 »	» »	11,2		40
» 1 24000 »	» »	11,2		48
» 1 32000 »	» »	11,2		50
» 1 40000 »	» »	11,1		56
<b>1 Barythydrat 200 VVasser</b>	<b><math>\frac{1}{2}</math> »</b>	<b>18,8</b>		
1 » 200 »	24 »	14,0		
1 » 600 »	$\frac{1}{2}$ »	16,5		
1 » 600 »	24 »	13,4		
1 » 1000 »	$\frac{1}{2}$ »	16,1		
1 » 1000 »	24 »	12,7		
1 » 2000 »	$\frac{1}{2}$ »	15,3		
1 » 2000 »	24 »	12,2		
<b>Gypslösung</b>				
1 Gyps 500 VVasser	2 »	16		10
1 » 500 »	24 »	11,6		13
1 » 1000 »	» »	11,5		17
1 » 2000 »	» »	11,5		17
1 » 4000 »	» »	11,3		20
1 » 8000 »	» »	11,2		24
1 » 16000 »	» »	11,2		30
1 » 20000 »	» »	11,1		34
<b>Alaunlösung</b>				
1 Alaun 100 VVasser	1 »	12,2		
1 » 100 »	24 »	11,5		11
1 » 200 »	1 »	12,2		
1 » 200 »	24 »	12,2		12
1 » 400 »	1 »	12,4		
1 » 400 »	24 »	12,2		10
1 » 800 »	1 »	12,2		
1 » 800 »	24 »	11,9		15
1 » 1600 »	1 »	12,3		
1 » 1600 »	24 »	12,2		24
1 » 3200 »	1 »	12,3		
1 » 3200 »	24 »	12,0		9
1 » 6400 »	1 »	12,3		
1 » 6400 »	24 »	11,7		15
1 » 12800 »	1 »	11,5		
1 » 12800 »	24 »	11,0		20
1 » 25600 »	1 »	11,5		
1 » 25600 »	24 »	11,1		24

Bezeichnung der Flüssigkeit	Zeitraum des Sedimentirens	Volumen des Sedimentes Cubikcentim.		Wie vielmal umgeschüttelt werden mußte, um das Aufrühren des Sedimentes zu bewirken
		nach ruhigem Stehen	nach d. Zusammenrütteln	
Salzsäure 1 wasserfreie Säure				
50 Wasser	24 Stunden	12,1		
do. 1 100 »	» »	12,1		
» 1 200 »	» »	12,0		
» 1 500 »	» »	12,2	10,9	
» 1 1000 »	» »	12,6	11,1	
» 1 2000 »	» »	12,4	11,1	
» 1 5000 »	» »	12,0	10,8	
» 1 10000 »	» »	11,2		
» 1 15000 »	1 »	11,6		20
» 1 15000 »	24 »	11,1		20
» 1 20000 »	» »	11,0		20
» 1 40000 »	» »	10,7		25
Kohlensäurehaltiges Wasser	6 »	11,0		48
Dasselbe	24 »	10,9		74
Hausenblasenlösung				
1 Leim 250 Wasser	24 »	13,0		
1 » 2500 »	3 »	13,5		
1 » 2500 »	17 »	13,0		2
1 » 2500 »	24 »	12,7		2
1 » 25000 »	» »	13,0		2
1 » 50000 »	14 »	13,4		2
1 » 50000 »	24 »	13,0		2
1 » 100000 »	9 »	13,0		5
1 » 100000 »	24 »	12,7		7
1 » 500000 »	» »	11,3		29
1 » 1000000 »	» »	11,3		33
Destillirtes Wasser	1 »	11,2		48
» »	12 »	10,6		60
Chlorkaliumlösung 1 Chlorkalium 25 Wasser	1 »	12,5		
do. 1 25 »	12 »	12,3		4
» 1 100 »	1 »	12,7		6
» 1 100 »	12 »	12,7		20
» 1 1000 »	1 »	12,0		21
» 1 1000 »	12 »	11,9		18
» 1 2000 »	1 »	11,7		
» 1 2000 »	12 »	11,2		33
1 Chlornatrium 25 »	1 »	12,8		9
1 » 25 »	12 »	12,8		10
1 » 100 »	1 »	12,7		6
1 » 100 »	12 »	12,7		6
1 » 1000 »	1 »	11,9		14
1 » 1000 »	12 »	11,9		14
1 » 2000 »	1 »	11,2		32
1 » 2000 »	12 »	11,2		33

Bezeichnung der Flüssigkeit	Zeitraum des Sedimentirens	Volumen des Sedimentes Cubikcentim.		Wie vielmal umgeschüttelt werden mußte, um das Aufrühren des Sedimentes zu bewirken
		nach ruhigem Stehen	nach d. Zusammenrütteln	
Glaubersalzlösung 1 schwefelsaures Natron 100 Wasser				
do. 1 100 »	1 Stunde	12,2		15
» 1 100 »	12 »	12,2		16
» 1 2000 »	12 »	11,2		82
Eiweißlösung				
1 Eiweiß 100 Wasser	8 »	12,9		7
1 » 1000 »	8 »	12,8		3
1 » 5000 »	8 »	12,2		8
1 » 10000 »	8 »	12,0		9
1 » 100000 »	8 »	11,0		55
Gummilösung				
1 Gummi 20 Wasser	4 »	10,8		56
1 » 20 »	10 »	10,5		55
1 » 20 »	24 »	10,4		90
1 » 100 »	4 »	10,6		64
1 » 100 »	10 »	10,1		70
1 » 100 »	24 »	10,3		89
1 » 1000 »	4 »	11,5		38
1 » 1000 »	10 »	11,2		26
1 » 1000 »	20 »	11,0		72
1 » 10000 »	2 »	11,3		28
1 » 10000 »	24 »	10,8		50
1 » 50000 »	2 »	10,9		37
1 » 50000 »	24 »	10,7		70
Rohrzuckerlösung				
1 Rohrzucker 20 Wasser	6 »	11,5		23
1 » 20 »	24 »	11,5		23
1 » 200 »	6 »	11,0		51
1 » 200 »	24 »	11,0		67
1 » 1000 »	6 »	11,2		74
1 » 1000 »	24 »	11,2		110
Traubenzuckerlösung				
1 Traubenzucker 20 Wasser	6 »	11,9		17
1 » 20 »	24 »	11,9		17
1 » 200 »	6 »	11,5		52
1 » 200 »	24 »	11,5		64
1 » 1000 »	6 »	11,7		74
1 » 1000 »	24 »	11,0		101

Ein einzelner Versuch wurde außerdem mit Kiesel-  
erde angestellt, welche aus Wasserglas durch Salzsäure  
gallertartig abgeschieden, darauf mit überschüssiger Salz-  
säure eingedampft, gegläht, mit starker Salzsäure ausge-

kocht, zuletzt mit destillirtem Wasser ausgewaschen, getrocknet und nochmals gegläht war. 10 Cubikcentim. dieser Kieselerde trocken zusammengerüttelt wogen 6,1 Gr. Aus destillirtem Wasser ruhig sedimentirt, nahm das Quantum Kieselsäure den Raum von 14,0 und nach dem Zusammenrütteln 13,0 Cubikcentim. ein. Das beim Sedimentiren aus Kalkwasser verschiedenster Verdünnungsgrade resultirende Volumen zeigte sich hiervon nicht abweichend, obschon nach Maafgabe des Kalkgehaltes der Lösung ein bedeutender Unterschied in der Klärung und Filtrirbarkeit des Gemisches beobachtet wurde. Wenn das Kalkwasser mit der Kieselerde einige Zeit in Berührung gewesen war, so war ihm durch die Kieselerde aller Kalk entzogen. Quarzpulver verhielt sich in dieser Beziehung ganz anders als die auf nassem Wege dargestellte Kieselerde; selbst bei einer Verdünnung von 50000 Theilen Wasser auf 1 Theil Kalkhydrat wurde dieser verdünnten Kalklösung durch Schütteln mit Quarzpulver nicht aller Kalk entzogen; es konnten Spuren desselben in dem Filtrate noch deutlich nachgewiesen werden, und hierdurch wurde zugleich derjenigen Auffassung der Sedimentireffecte vorgebeugt, als seyen dieselben durch eine an der Oberfläche der fein vertheilten festen Substanz stattfindende Verdichtung des gelösten Stoffes bedingt.

In wie weit aus den beschriebenen Versuchen die ursprünglich gestellte Aufgabe der Auffindung einer Erklärung für die eigentlichen Sedimentir-Erscheinungen gelöst sey, wage ich nur in soweit auszusprechen, als ich auf den auffallenden Zusammenhang der verschiedenen correspondirenden Erscheinungen hinweise, welcher erkennen läßt, daß im Allgemeinen die Beweglichkeit einer Flüssigkeit an festen Oberflächen und dadurch die Verschiebbarkeit fester Partikelchen an einander, wo dieselben in der Flüssigkeit einander genähert sind, oder wo sie sich in der bewegten Flüssigkeit begegnen, durch das Vorhandensein gewisser gelöster Stoffe auf einen Grad vermindert wird, welcher eine Art Anordnung der Partikelchen zu größeren, der Niedersen-

kung minder widerstehenden und zum Eindringen in Filterporen und dergl. minder disponirten Gruppen bewirkt. Diese Betrachtung führte zu einer besonderen weiteren Versuchsreihe, den Stromlauf wässriger Lösungen gegenüber reinem Wasser durch capillare Röhren betreffend; die Ergebnisse dieser Versuche waren aber so resultatlos, daß ich mir ihre Veröffentlichung bis zu einem späteren, das ganze Thema noch von anderen Seiten beleuchtende Berichte vorbehalten muß<sup>1)</sup>. Dagegen fand ich eine gewisse Bestätigung der angedeuteten Auffassung in den zu ausgedehnter praktischer Ausbeutung einladenden Erscheinungen, welche sich auf die Mitwirkung thoniger oder anderer gröberer Erdgemische zum Sedimentiren feiner Niederschläge und zum Filtriren trüber Flüssigkeiten beziehen. Ich muß gestehen, daß gerade Wahrnehmungen solcher Art mich erst zu dieser ganzen Publication ermuthigt haben, nachdem die an bloßen Niederschlägen von schwefelsaurem Baryt, oxalsaurem Kalk u. dgl., sowie an manchen sonstigen milchich-trüben Gemischen gemachten Beobachtungen die durch Klärungsmittel erstrebten Sedimentireffecte nicht frappant genug hatten erscheinen lassen, um den Berichterstatter und dem Leser gehörige Befriedigung zu gewähren.

Vergleichen wir die verschiedenen Stoffe, welche die stärksten Sedimentireffecte geben, untereinander und mit solchen, welche in dieser Beziehung weniger oder gar nichts leisten, so läßt sich für die eine oder für die andere, weder in physikalischer noch in chemischer Beziehung, ein allgemeiner eine Collectivbeziehung gestattender Charakter vorläufig auffinden: der krystallinische Alaun steht neben dem amorphen und nach der Graham'schen Auffassung zu den colloïden Substanzen gehörige Leim; beiden entgegengesetzt aber verhält sich das dem Leim in anderen Beziehungen so nahe stehende arabische Gummi; neben Leim und Alaun gehören zu den letzten Klärmit-

1) Die in bestimmter Zeit durch dasselbe Capillarrohr und unter gleichen Bedingungen fließenden Gewichtsmengen von 1 procentiger Alaunlösung und reinem Wasser verhielten sich durchschnittlich wie 78 zu 82.



teln das Kalkwasser und das kohlen saure Ammoniak, während das Aetzammoniak sich gleich reinem Wasser verhält, Säuren dagegen als sedimentirend und klärend wirkende Substanzen sich dem Kalk- und Barytwasser anschließen. Wenn erst die Vergleichung auf eine große Zahl der verschiedensten Stoffe ausgedehnt ist, und sich vielleicht eine Scheidung in Gruppen von Substanzen entgegengesetzter Kategorien herausstellt, darf der Versuch zur Auffindung noch anderer den Stoffen jeder Abtheilung gemeinschaftlicher Merkmale gemacht werden.

Um von der praktischen Ausbeutung, wozu die zuvor erwähnte Beobachtung der Mitwirkung von Thon bei der Klärung trüber Flüssigkeiten einladen kann, ein Beispiel zu geben, will ich der Anwendung dieses Mittels zur quantitativen Bestimmung der Schwefelsäure mittelst einer titrirten Barytlösung erwähnen: nachdem die schwefelsäurehaltige Flüssigkeit mit so viel von der Barytlösung versetzt ist, bis die durch ferneren Zusatz bereitete Vermehrung des Niederschlags an schwefelsaurem Baryt anfängt undeutlich zu werden, braucht man in dem Gemische nur etwas Thon aufzurühren und ein wenig Hausenblasenlösung hinzuzufügen; der durch letztere coagulirte (*sit venia verbo!*) Thon reißt den schwefelsauren Baryt mit nieder, so daß nach kurzer Zeit die Flüssigkeit ganz klar über den Niederschlag steht und nun mit dem Zusatz der Barytlösung fortgeföhren werden kann. Hat man durch einen Vorversuch annähernd den zur vollständigen Fällung der Schwefelsäure nöthigen Verbrauch an Barytlösung gefunden, so läßt sich bei einem zweiten Versuche, indem man vor dem Zusatze der letzten Portion Barytlösung dem Gemische eine neue kleine Quantität Thon zusetzt, sehr leicht der Punkt treffen, wonach vorausgegangenem Umröhren zuletzt ein fernerer Barytzusatz keine Fällung mehr hervorbringt, die Reaction also gerade vollendet ist. Bei Anwendung von Bolus statt eines weissen Thons markirt sich noch das feinste Wölkchen des sich bildenden schwefelsauren Baryts. — Handelt es sich um die bloße Klärung, resp. Erzielung eines klaren

Filtrates, so ist der Zusatz eines gegen die betreffende Lösung chemisch sich indifferent verhaltenden pulverförmigen Körpers, welcher für sich allein durch ein beigemischtes Klärmittel zu schnellem Sedimentiren gebracht wird, immer anzurathen und empfiehlt sich als solcher in der Regel Thon. Ist die Flüssigkeit sauer, so wird statt des Thons in seiner ursprünglichen Beschaffenheit ein solcher zu wählen seyn, welchem der in Säuren lösliche Theil durch vorausgegangene geeignete Behandlung entzogen ist. Aber auch da, wo der zu sedimentirende Stoff selbst zu weiterer Verwendung kommen soll, wird der Zusatz eines in jenem Sinne wirkenden pulverförmigen Körpers, etwa Quarzpulver, häufig anwendbar seyn, z. B. wenn es sich um quantitative Bestimmung des Sedimentes handelt. Es ist ja nur nöthig, eine gewogene Menge des Quarzpulvers zu nehmen, oder wenn das Sediment in Säure löslich ist, so kann es nach geschehener Filtration und Auswaschung von seinem Begleiter wieder getrennt werden. In das Gebiet der den Technikern bereits bekannten Ausnutzungen des durch Zusatz eines Sedimentirmittels günstig modificirten Molecularverhaltens erdiger Gemische gehört die beschleunigte Abscheidung von aufgeschlämmten thonigen Erden durch Beimischung von etwas Kalk. Wie außerordentlich gering die Menge des letzteren zu seyn braucht, ergiebt sich aus den oben mitgetheilten Zahlen: 1 Th. Kalkhydrat auf 20000 Th. Wasser ist zur Erzielung des erwünschten Effectes mehr als ausreichend, so daß, wenn z. B. 10 Centim. Thon in 100 Centim. Wasser aufgeführt sind, ein Kalkmilchquantum, welches nur  $\frac{1}{2}$  Procent Kalkhydrat ertheilt, genügen mußte. — Die lockere Anordnung des unter Mitwirkung eines Klärmittels gebildeten Sedimentes überträgt sich noch auf dessen Verhalten beim Austrocknen, so daß die in der Lockerheit der unter Ausschluß anderer mechanischer Einwirkungen getrockneten Erde ein großer Unterschied sich zeigt, je nachdem eine jener Mitwirkungen stattgefunden hatte oder nicht. Es eröffnet sich uns aus dieser Betrachtung eine höchst bedeutungsvoll erscheinende Perspective

nach dem agronomischen und geologischen Gebiete: der Agronom wird künftig bei der Beurtheilung der sogenannten physikalischen Eigenschaften des Bodens den Antheil zu bemessen veranlaßt seyn, welche die löslichen Bestandtheile der Düngungs-Meliorationsmittel an der dem Culturzwecke so wesentlich dienenden Mürbigkeit der Erdmischungen haben, und zum Verständnisse der Gesamteffecte dieser Art, wie sie in dem gemergelten oder kräftigen gedüngten Boden hervortreten, werden ihre Einzelforschungen über diese mit den Sedimentirerscheinungen zusammenhängenden Molecularwirkungen der verschiedenen löslichen Bodenbestandtheile unerläßlich erscheinen. Daß auch dem Geologen der Gegenstand Interesse abnöthigt, bedarf keiner weiteren Ausführung für denjenigen, der auch nur ein einziges Mal auf den großen Unterschied der unter Mitwirkung löslicher Salze gebildeten Sedimente gegen die gleichen Stoffe, wenn sie aus reinem Wasser sich abgesetzt haben, aufmerksam geworden ist.

Schließlich lade ich jeden Leser dieses Aufsatzes, welcher bis dahin noch keine Gelegenheit hatte, Sedimentireffecte zu beobachten, zur Veranstaltung eines frappirenden Versuchs dieser Art ein: man rühre etwas Bolus oder anderen Thon in destillirtem Wasser an, vertheile das trübe Gemisch auf zwei Cylindergläser und gieße zu dem einen etwas Kalkwasser oder Hausenblase- oder Alaun-Lösung; die nach dem Umschütteln sofort eintretende flockige Gerinnung der Thonmasse, das geronnene Ansehen des Gemisches, die schnelle Niedersenkung der flockigen Gruppen und das alsbaldige Hervortreten des klaren Wassers über dem Niederschlage sind für den, der sie noch nicht gesehen hat, eine der überraschendsten physikalischen Erscheinungen.

---

### III. *Spectral-Apparat und Reflexions-Goniometer, construirt von Dr. Börsch,*

Lehrer an der höheren Gewerbschule zu Cassel

**D**as in Folgendem beschriebene Instrument ist nach und nach aus einem Reflexions-Goniometer entstanden, und gewährt in seiner jetzigen Zusammensetzung den grossen Vortheil, dass nicht allein sämtliche Prüfungen und Berichtigungen an ihm ohne besondere Collimatoren oder andere weitläufige und kostspielige Hilfsmittel bewerkstelligt, sondern auch sämtliche nöthigen Winkel und die Brechungsexponenten nach zwei ganz verschiedenen Methoden gefunden und eben dadurch controlirt werden können. Durch Weglassung des betreffenden Instrumententheils kann übrigens der Apparat nur Reflexions-Goniometer oder nur Spectral-Apparat seyn.

#### Beschreibung des Instrumentes.

Auf einem Dreifusse (Fig. 1 und 2 Taf. V) mit Stellschrauben sitzt ein conischer Zapfen und auf diesem ist ein Kreis (Limbus) *l* von 5 bis 7 Zoll Durchmesser centrirt fest eingeschraubt; der Kreis ist von einem Punkte aus nach Rechts und Links von 0 bis 180° getheilt und beziffert. Der Zapfen ist ausgedreht und dient als Büchse für die conische Axe *c* der Alhidade *a*; letztere hat zwei um 180° von einander abstehende Doppel-Nonien, I und II bezeichnet, und kann durch eine Klemmvorrichtung *k* mit dem Limbus verbunden und durch eine Mikrometerschraube *m* gegen denselben fein verstellt werden. Limbus und Alhidade, letztere eingedreht, sind zur bequemeren Ablesung nicht eben, sondern schwach conisch. Die Axe *c* setzt sich über der Alhidade gleichfalls in einen Conus *c'* fort, und trägt eine in eine Kugel endigende Büchse *b*, auf welche wiederum ein Tischchen *t* mit Büchsenmantel *b'* passt; die Büchse *b* kann durch die Schraube *k'* an die Alhidade ge-

klemmt und durch die Schraube  $m'$  mikrometrisch verstellt werden. Durch den Büchsenmantel  $b'$  gehen, um  $90^\circ$  von einander abstehend, zwei Stellschrauben  $s$  und  $s'$ , und diesen sitzt gegenüber, um  $135^\circ$  von beiden entfernt, eine Spiralfeder  $f$ , so dafs, unabhängig von der Alhidade, nicht nur eine Drehung des Tischchens, sondern auch eine Verstellung desselben gegen seine Axe  $c'$  möglich ist. Als Platte des Tischchens kann man zweckmäfsig einen geschliffenen Spiegel wählen, auf welchem zwei sich rechtwinklich schneidende und parallel mit den Stellschrauben  $s$  und  $s'$  laufende Linien  $da'$  und  $ee'$  gezogen sind. Unterhalb des Kreises  $l$  befindet sich an zwei um den Zapfen als Axe liegenden Ringen (Büchsen)  $r$  und  $r'$  ein Doppelarm  $\alpha$  und ein einfacher  $\alpha'$ ; der obere  $\alpha$  kann durch eine Klemmschraube  $k''$  mit dem Kreise, der untere durch eine gleiche Schraube  $k'$  mit dem Zapfen verbunden und beide durch Mikrometerschrauben  $m''$  und  $m'''$  fein verstellt werden. Der Arm  $\alpha$  trägt an einem Ende ein astronomisches Fernrohr  $F$ ; statt des Fadenkreuzes befindet sich in der Ocularröhre ein auf Glas gezogenes Kreuz mit Doppelstrichen, welches bei richtiger Stellung gegen das Ocular intensiv scharf und schwarz hervortritt und den Kreuzen aus Spinnenfäden in vielen Beziehungen vorzuziehen ist. Auf dem zweiten Arme  $\alpha'$  sitzt gleichfalls ein Rohr  $S$  mit Objectivlinse und Ocularröhre, aber ohne Ocularlinse; an Stelle des Kreuzes befindet sich eine geschwärzte Metallplatte  $p$  mit einem feinen Verticalspalt; will man diesen nach Bedürfnifs enger oder weiter haben, so kann man die Platte aus zwei gegen einander verschiebbaren Theilen zusammensetzen. Ueber die Platte ist ein Metallfaden ausgespannt, welcher den Spalt in seiner Mitte quer durchschneidet. Während der Beobachtung müssen Kreuz und Spalt genau im Brennpunkte ihrer Objective stehen. Die Röhren  $F$  und  $S$  können vermittelst der Schrauben  $s''$  und  $s'''$  parallel zu ihren Axen gehoben und gesenkt, und durch die Druckschrauben

$q$ ,  $q''$  <sup>1)</sup>) und die Zugschrauben  $q'$ ,  $q'''$ , im horizontalen und verticalen Sinne etwas verstellt werden; auch lassen sich die Ocularröhren in den Objectivröhren vertauschen, darin um ihre Längsaxen drehen und hierdurch die Kreuzungspunkte mittelst der vorhandenen Correctionsschrauben genau centriren. Mit Hülfe einer Dosenlibella, welche man auf das Tischchen setzt, kann auf Verlangen sowohl das Tischchen, als auch der Kreis mit Alhidade horizontal, und nach einem aufgehängten Lothe das Kreuz und der Spalt  $F$  und  $S$  senkrecht gestellt werden.

Soweit ist das Instrument nur Reflexionsgoniometer, bringt man aber an den Doppelarm  $\alpha$  noch zwei Nonien (1) und (2) und setzt auf das Tischchen ein Glasprisma, so hat man einen Spectrometer; bringt man ferner auf das Glasplättchen im Oculare, worauf das Kreuz gezogen ist, unter die Horizontalstriche noch ein Mikrometer an, und setzt an Stelle der Platte  $p$  eine andere, wo die untere Hälfte des Spaltes durch ein Glasprisma so verdeckt ist, daß unter dem direct durch die obere Spalthälfte eintretenden Lichte auch noch seitwärts befindliches Licht durch Brechung an der Prismenfläche in der Richtung seiner optischen Axe in das Rohr gelangen kann, so hat man ein Spectroscop.

#### Prüfung und Berichtigung des Instrumentes.

Außer der richtigen Theilung des Kreises und der Nonien, sowie der senkrechten und centralen Stellung der Limbus- und Alhidadenaxe, welches Sache des Mechanicus ist, jedoch auf bekannte Art geprüft werden kann, ist es zur Erzielung richtiger Resultate Haupterforderniß, daß die optischen Axen der Röhren  $F$  und  $S$ , bei jeder Lage der Arme  $\alpha$  und  $\alpha'$  der Limbusebene parallel, d. h. zu der Limbusaxe senkrecht seyen, und daß die Axe von  $F$  die Limbusaxe schneide <sup>2)</sup>); eine kleine Abweichung der Axe von  $S$

1)  $q''$  ist in der Zeichnung nicht sichtbar, seine Lage gegen das Rohr  $S$  durch ( $q''$ ) angedeutet.

2) Wird das Instrument nur als Goniometer benutzt, so ist es nicht

aus der radialen Richtung ist dagegen von keinem nachtheiligen Einflusse. Um dieses zu untersuchen, richte man die Röhre  $F$  und  $S$  (die auf Unendlich gestellt sind) mit ihren Objectiven so gegen einander, daß die Spaltmitte (Metallfaden) von dem Kreuzungspunkte gedeckt wird, was vermittelt der Schrauben  $k''$ ,  $m''$ ,  $s''$ , oder  $k'''$ ,  $m'''$ ,  $s'''$  immer bewerkstelligt werden kann, und mache nun mit der Ocularröhre eine halbe Drehung in der Objectivröhre  $F$ ; findet auch in dieser Stellung Deckung statt, so ist das Kreuz centrisch, eine Abweichung giebt den doppelten Fehler und ist halb durch die Correctionsschrauben am Ocularkopf von  $F$ , halb durch  $m''$  und  $s''$  zu berichtigen und die Untersuchung zu wiederholen, bis sich kein Fehler mehr zeigt. Ebenso verfähre man mit der Spaltröhre von  $S$ . Hierauf vertausche man die Ocularröhren in  $F$  und  $S$ ; findet nun ebenfalls Deckung statt, so fallen die optischen Axen in eine gerade Linie oder sind einander parallel, eine Abweichung ist halb durch  $q$  und  $q'$ , halb durch  $q''$  und  $q'''$  zu berichtigen, und auch diese Prüfung durch Vertauschung der Oculare zu wiederholen, bis kein Fehler mehr vorhanden ist. — Richtet man nun das Rohr, in welchem eben der Ocularkopf steckt, z. B.  $F$ , auf ein gut beleuchtetes Object (schwarze Marke auf weißer Wand, Distanzplatte oder dergl.), welches wenigstens durch die Fußschraube, die unter dem Rohr steht, und durch die Klemm- und Mikrometerschraube leicht auszuführen ist, steckt alsdann den Ocularkopf in die andere Objectivröhre  $S$ , und kann nun dieses Rohr nur vermittelt Klemm- und Mikrometerschraube genau auf dasselbe Object einstellen, so liegen die beiden optischen Axen parallel zur Limbusebene; eine Abweichung ist der doppelte Fehler, wird halb durch die Stellschraube, halb durch  $q'$ , halb durch  $q'''$  corrigirt und die Prüfung wiederholt, bis kein Fehler mehr vorhanden.

Stellt man endlich beide Röhren wieder gegenüber, so

durchaus nöthig, daß die optische Axe von  $F$  und die Limbusaxe sich schneiden, da die Lage des Fernrohrs während der Beobachtung un geändert bleibt.

dafs das Kreuz von  $F$  den Spalt von  $S$  deckt, und befestigt auf dem Tischchen mit etwas Klebwachs eine schwach concave Linse, etwa ein concaves Brillenglas, so wird man durch Hineinschieben der Spaltröhre in  $S$  und Herausziehen der Ocularröhre in  $F$  ein deutliches Bild vom Spalte erhalten, nachdem die Strahlen durch die Concavlinse gegangen; durch Verschieben und verticale Verstellung der letzteren auf dem Tischchen kann dann auch der Spalt zur Deckung gebracht werden; dreht man hierauf die Alhidade  $\alpha$  um  $180^\circ$ , und wird der Spalt auch so durch das Kreuz gedeckt, so schneidet die optische Axe von  $F$  die Limbusaxe; eine Abweichung aber ist der doppelte Fehler, welcher halb durch  $q$ , halb durch  $m''$  und halb durch die Stellung der Linse auf dem Tischchen berichtigt wird. Der Versuch wird wiederholt, bis sich keine Abweichung mehr zeigt, wobei man sich durch Vertauschung der Oculare auch überzeugt, ob die Axen noch in einer Geraden liegen, oder doch parallel laufen.

#### Gebrauch des Instrumentes.

1) *Das Instrument als Reflexionsgoniometer.* Man klebt mit Wachs den zu untersuchenden Krystall so auf das Tischchen, dafs eine Ebene des zu messenden Flächenwinkels  $\alpha$ , z. B. die Ebene  $xy$ , mit dem Strich  $dd'$  parallel läuft und richtet die betreffende Kante mit Hülfe ihres Bildes in der Tischplatte möglichst senkrecht, stellt nun die Röhren  $F$  und  $S$  durch  $k'$  und  $k''$  fest, so dafs ihre optischen Axen einen passenden Winkel bilden, und bringt dicht hinter die Spalte von  $p$  ein Licht, dessen störende Strahlen, sowie auch anderes fremdes Licht man durch Blenden unschädlich macht; am Besten wird man also in einem dunklen Zimmer beobachten, wo nur die Spalte durch Kerzen- oder Tageslicht beleuchtet ist. Nun dreht man das Tischchen so lange, bis man in dem Fernrohre von einer Ebene, z. B.  $xy$ , des zu untersuchenden Flächenwinkels  $\alpha$  ein reflectirtes Bild der Spalte erhält, welches man mit dem Kreuze durch die Schrauben  $k$ ,  $m$  und  $s'$  leicht so zur



Deckung bringen kann, daß es zwischen die Verticalstriche und der Metallfaden in den Kreuzungspunkt fällt; dreht man hierauf das Tischchen bis die zweite Ebene  $xz$  ein Bild der Spalte in das Fernrohr wirft, und kann man dieses allein durch die Schrauben  $k$  und  $m$  in gleicher Weise zur Deckung bringen, so steht der Krystall richtig, die Kante  $x$  senkrecht zu den Axen der Röhre  $F$  und  $S$ ; ist hingegen der Metallfaden über oder unter den Horizontalstrichen des Kreuzes, so berichtigt man die Abweichung durch die Schrauben  $s$ , und wiederholt diese Untersuchung mit abwechselnder Benutzung von  $s'$  und  $s$ , bis in beiden Lagen sich kein Fehler mehr zeigt. Wirft der nun so in seiner Stellung berichtigte Krystall  $xyz$  durch Drehung des Tischchens von der einen Ebene, z. B.  $xy$ , ein Bild des Spaltes in das Fernrohr, so klemmt man das Tischchen durch  $k$  an die mit Nonius I auf 0 des Kreises eingestellte Alhidade und bringt das Bild durch die Mikrometerschraube  $m$  mit dem Fadenkreuze zur Coïncidenz, löst hierauf die Klemmschraube  $k'$  und dreht die Alhidade, bis das reflectirte Bild durch die zweite Ebene  $xz$  im Fernrohre erscheint, klemmt durch  $k'$  und stellt durch  $m'$  fein. Bei dieser Drehung ist nach Fig. 3 der Nonius I von 0 auf I, der Krystall aus der Lage  $xyz$  in die Lage  $(x)$   $(y)$   $(z)$  gekommen, der Krystallwinkel  $\alpha$  ist aber dem Winkel  $oc$  II gleich, und diesen Winkel liest man schliesslich am Nonius II ab. Es ist für ein möglichst richtiges Resultat zweckmässig, daß man bei der Ablesung eines Nonius für die Minuten und Secunden auch den diametral gegenüberstehenden Nonius mit in Betracht ziehe, welcher aber nach der hier angebrachten Bezifferung immer an der Seite abzulesen ist, welche in entgegengesetzter Richtung wie der Kreis beziffert ist.

2) *Das Instrument als Spectrometer.* Bezeichnet man den Winkel des auf die Seitenfläche  $xy$  des dreiseitigen Prisma  $xzx$  einfallenden Lichtstrahles mit  $\alpha$ , den Winkel des an der zweiten Fläche  $xz$  austretenden Strahles mit  $\alpha'$ , den Winkel des abgelenkten Strahles an der inneren Fläche von  $xy$  mit  $\beta$ , den Winkel, unter welchem dieser die in-

nere Fläche von  $xz$  trifft, mit  $\beta'$ , den Winkel, welchen der einfallende mit dem austretenden Strahle, d. h. irgend einer fixen Linie des Spectrums, bildet, den sogenannten Brechungswinkel mit  $b$ , den Brechungsexponenten dieses Strahles mit  $n$ , und endlich den Flächenwinkel beider Prismenflächen mit  $x$ , so ist nach Fig. 4

$$\beta' + \beta = x, \text{ oder } \frac{1}{2}(\beta' + \beta) = \frac{1}{2}x \quad . \quad . \quad . \quad (1),$$

$$\alpha' = b + x - \alpha \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2),$$

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{\sin \alpha'}{\sin \beta'} = n \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3),$$

setzt man nun

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \alpha'} = \frac{\sin \alpha}{\sin (b + x - \alpha)} = \frac{\sin \beta}{\sin \beta'} = \tan \varphi \quad . \quad . \quad (4),$$

so erhält man durch eine einfache Umformung:

$$\frac{\tan \frac{1}{2}(\beta' - \beta)}{\tan \frac{1}{2}(\beta' + \beta)} = \frac{\tan \frac{1}{2}(\beta' - \beta)}{\tan \frac{1}{2}x} = \tan (45 - \varphi) \quad (5),$$

oder:

$$\tan \frac{1}{2}(\beta' - \beta) = \tan (45 - \varphi) \tan \frac{1}{2}x = \tan m \quad (6)$$

und endlich

$$\beta' = \frac{1}{2}x + m, \quad \beta = \frac{1}{2}x - m \quad . \quad . \quad . \quad (7),$$

woraus sich dann weiter berechnet:

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin (\frac{1}{2}x - m)} = \frac{\sin (b + x - \alpha)}{\sin (\frac{1}{2}x + m)} \quad . \quad . \quad . \quad (8).$$

Trifft aber der einfallende Strahl die Fläche  $xy$  senkrecht, wie Fig. 6, so ist  $\alpha = 0$ ,  $\beta = 0$ ,  $\beta' = x$ ,  $\alpha' = b + x$  und die Gleichung (8) geht über in die einfachere:

$$n = \frac{\sin (b + x)}{\sin x} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Stellt man nun die Nonien I und (1), also auch das Rohr  $F$  auf  $0^\circ$  des Kreises, das Rohr  $S$  dem ersteren diametral gegenüber, so daß der Spalt zwischen die Fäden kommt, und läßt dann  $S$  während der ganzen Beobachtung festgeklemmt in dieser Lage, befestigt hierauf das Prisma auf dem Tischchen, und giebt ihm, wie bei dem Goniometer auseinandergesetzt wurde, die richtige Stellung gegen die Alhidadenaxe und gegen das Spaltrohr wie in Fig. 4, so

dafs der Lichtstrahl aus dem Spaltrohr die Fläche  $xy$  unter irgend einem Winkel trifft, so wird man den Nonius (1) nach  $r'$  drehen müssen, um den von  $xy$  reflectirten Strahl, nach  $l'$  hingegen um irgend eine fixe Linie des Spectrums zwischen den Fäden des Fernrohrs zu haben; die Ablesung  $r''$  am Nonius (2) giebt daher bei der ersten Einstellung den doppelten Einfallswinkel  $= 2\alpha$ , die Ablesung  $l'$  am Nonius (1) bei der zweiten Einstellung den Brechungswinkel  $= b$ . Den Prismenwinkel  $x$  kann man nun entweder so erhalten, wie unter 1) Fig. 3 beim Goniometer den Krystallwinkel, oder man stellt wie in Fig. 5 das Prisma mit der Kante  $x$  gegen das Spaltrohr, so dafs der einfallende Strahl von der Fläche  $xy$  unter dem Winkel  $\alpha$ , von der Fläche  $xz$  unter dem Winkel  $\alpha''$  reflectirt wird; bringt man nun nach einander durch Verstellung des Fernrohrs den von  $xy$ , dann den von  $xz$  reflectirten Strahl zwischen die Fäden und liest man am Nonius (1) bei der ersten Einstellung  $\lambda'$ , bei der zweiten  $\varrho'$  ab, so giebt das arithmetische Mittel aus beiden Ablesungen den Prismenwinkel d. h.  $x = \frac{\lambda' + \varrho'}{2}$ ; die entsprechenden Ablesungen an dem Nonius (2) geben dagegen  $\lambda'' = 2\alpha$ ,  $\varrho'' = 2\alpha''$ . Man findet also nach dieser Methode  $\alpha$ ,  $\beta$   $x$  und kann nun nach Formel (8) die Brechungsexponenten der einzelnen fixen Linien des Spectrums berechnen.

Stellt man jedoch nach der Bestimmung von  $x$  (Fig. 3) und von  $\alpha$  (Fig. 4) den Nonius I durch Drehung von Rechts nach Links (stets vom Centrum aus gesehen) auf  $\alpha$ , oder nach Bestimmung von  $x$ ,  $\alpha$  und  $\alpha''$  wie Fig. 5 den Nonius I durch Drehung von Rechts nach Links auf  $\alpha$ , oder von Links nach Rechts auf  $\alpha''$ , so trifft, wie in Fig. 6 und 7 der aus dem Spaltrohr einfallende Strahl die Prismenfläche  $xy$  beziehungsweise  $xz$  senkrecht, man hat also für diese Stellung  $\alpha = 0$ ,  $\beta' = x$ ,  $\alpha' = b + x$  und kann nun nach der einfachen Formel (9) den Brechungsexponenten für die einzelnen fixen Linien berechnen.

3) *Das Instrument als Spectroskop* bedarf keiner weiteren Erklärung.

### Vereinfachungen in der Construction des Instrumentes.

Der Apparat ist in jeder Beziehung vollständig, kann aber auf Verlangen in manchen Theilen vereinfacht werden. Soll er nur als Reflexionsgoniometer dienen, so kann außer den Nonien (1) und (2) an dem Arme  $\alpha$  und der doppelten Theilung des Limbus, auch die Klemm- und Mikrometerschraube  $k'$ ,  $m'$  für das Tischchen  $t$ , und  $k''$ ,  $m''$  für den Arm  $\alpha'$  wegfallen, und an letzterem nur eine einfache Ringklemme wirken, ferner die Klemmschraube und Mikrometerschraube  $k$  und  $m$  der Alhidade  $a$  an der Peripherie derselben versetzt werden; da nun die Nonien (1) und (2) nicht mehr im Wege sind, endlich können sogar, wenn man auf das Senkrechtstellen der betreffenden Krystallkante durch die Stellschrauben  $s$ ,  $s'$  verzichtet und diese aus freier Hand bewerkstelligen will, die Schrauben  $s$  und  $s'$ , sowie die Büchse  $b$  und der Büchsenmantel  $b'$  wegfallen, und nur eine einfache Drehung des Tischchens  $t$  um seine Axe an Stelle der complicirteren Einrichtung treten. — Soll dagegen der Apparat nur Spectrometer seyn, und will man auf die senkrechte Stellung des einfallenden Strahles gegen die Prismenfläche, und damit auf die einfachere Formel für die Berechnung der Brechungsexponenten verzichten, so ist die Alhidade  $a$ , mit ihr die Klemm- und Mikrometervorrichtung  $k$ ,  $m$ , sowie die doppelte Theilung des Limbus überflüssig.

Das mechanische Institut von F. W. Breithaupt u. Sohn in Cassel hat bereits einige Instrumente der vorstehenden Construction angefertigt und haben sich dieselben im Gebrauche bewährt.

Das genannte Institut liefert:

- |   |           |
|---|-----------|
| 1) den Spectralapparat mit Goniometer in seiner ganzen Vollständigkeit zu . . . . . | 200 Thlr. |
| 2) das Instrument nur als Spectrometer ohne Alhidade $a$ zu . . . . .               | 100 „     |
| 3) das Instrument nur als Reflexionsgoniometer . . . . .                            | 120 „     |

- 4) wird ein oder das andere Instrument in kleineren Dimensionen, der Kreis zu 5 Zoll Durchmesser, die Theilung nicht auf Silber, sondern nur versilbert, ausgeführt und die Correction in der Stellung der Röhre vereinfacht, so stellt sich der Preis auf . . 70 Thlr. Cassel, im März 1866.

#### IV. *Ueber die Bestimmung der Wärmeleitungsfähigkeit dünner Metallstäbe;* von *W. Dumas.*

(Schluß von S. 292.)

##### §. 5.

Ueber die Abhängigkeit der Leitungsfähigkeit von der Temperatur.

Ich habe es schon oben als einen Irrthum bezeichnet, daß Hr. Ångström seine Bestimmungen von  $k$  auf eine gewisse »Mitteltemperatur des Stabes« bezieht. Was dieser Ausdruck bedeutet, ist zwar nirgends gesagt; jedoch ist es höchst wahrscheinlich, daß das arithmetische Mittel der mittleren Temperaturen der Beobachtungspunkte gemeint ist. Die mittlere Temperatur der zwischen diesen Punkten gelegenen Strecke würde, wenn man für den Augenblick mit  $u_0$  das constante Glied der periodischen Reihe für die Temperatur, mit  $x_1$  und  $x_2$  die Abscissen der Beobachtungspunkte bezeichnet, durch den Ausdruck

$$w = \frac{\int_{x_1}^{x_2} u_0 dx}{x_2 - x_1}$$

gegeben seyn. Mag man aber die eine oder die andere Definition der »Mitteltemperatur des Stabes«,  $w$ , annehmen: in keinem Falle kann man aus zwei ungleichen Werthen  $k'$  und  $k''$  von  $k$  und den zugehörigen Werthen  $w'$  und  $w''$

von  $w$  nach Hrn. Ångström's Methode den Werth  $k_0$  von  $k$  für  $w=0$  und den Temperaturcoefficienten der Veränderung von  $k$  bestimmen. Diese Methode besteht nämlich, wenn man von der nur der Beobachtungsfehler wegen nöthigen Benutzung einer größeren Zahl zusammengehöriger Werthe von  $k$  und  $w$  absieht, einfach darin,  $k$  als lineare Function von  $w$  darzustellen,

$$k = k_0 \left\{ 1 + \frac{k'' - k'}{k'w'' - k''w'} \cdot w \right\},$$

und den Coefficienten von  $w$  den Temperaturcoefficienten von  $k$  zu nennen.

Obgleich die Richtigkeit meiner Behauptung keines Beweises zu bedürfen scheint, will ich diesen doch vollständig ausführen, weil ich nach Hrn. Ångström »von den hier vorkommenden Theorien nicht die mindesten Kenntnisse besitze« (Ann. Bd. 123, S. 633) und daher ohne Beweis vielleicht keinen Glauben finden würde.

Betrachten wir zunächst den einfachsten Fall der stationären Temperaturvertheilung in einem unendlich langen Stabe, dessen Ende  $x=0$  die constante Temperatur 1 und dessen Umgebung die ebenfalls constante Temperatur 0 habe. Sind dann Leitungs- und Ausstrahlungsvermögen auch constant, so hat man unter den bisher gebrauchten Bezeichnungen

$$u = e^{-x\sqrt{\frac{sp}{wk}}} = e^{-gx}.$$

Sind nun für  $x-l$  und  $x+l$  die Temperaturen  $u_{x-l}$  und  $u_{x+l}$  beobachtet, so findet man  $g$  durch die Gleichung

$$g = \frac{1}{2l} \log \left( \frac{u_{x-l}}{u_{x+l}} \right)$$

und für  $w$  nach den beiden oben gegebenen Definitionen die Ausdrücke

$$\frac{1}{2} e^{-gx} (e^{gl} + e^{-gl}), \quad \frac{1}{2gl} e^{-gx} (e^{gl} - e^{-gl}).$$

Da bei kleinen Werthen von  $gl$  beide auf  $e^{-gx}$  reducirt

werden können, so werde ich der größeren Einfachheit der Formeln wegen mich im Folgenden der zweiten Definition bedienen, was im Grunde auf die Benutzung der Differentialquotienten statt der endlichen Differenzen hinausläuft.

Gesetzt nun für zwei andere Punkte finde sich bei fehlerfreien Beobachtungen ein merklich verschiedener Werth von  $g$ , so wird man mit Recht schliessen, daß  $g$  und mithin  $\frac{p}{k}$  nicht constant seyen. Man wird dann nach Hrn. Ångström  $g$  auf die Form  $g_0(1 + nw)$  bringen, und wenn man mit Poisson (*Th. math. de la Ch. No. 125*) die Leitungsfähigkeit durch  $k(1 + mu)$ , das Emissionsvermögen durch  $p(1 + \gamma u)$  ausdrückt, in  $n$  den Werth von

$$\frac{\partial \log \sqrt{\frac{p(1 + \gamma u)}{k(1 + mu)}}}{\partial u} \quad \text{oder} \quad \frac{\gamma - m}{2}$$

gefunden zu haben glauben.

Für den in Rede stehenden Fall hat Poisson (a. a. O.) die Differentialgleichung

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - g^2 u = g^2 \gamma u^2 - \frac{1}{2} m \frac{\partial^2 u^2}{\partial x^2} \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

entwickelt und daraus mit Vernachlässigung der höheren Potenzen von  $m$  und  $\gamma$  für  $u$  den folgenden Ausdruck abgeleitet:

$$u = [1 - \frac{1}{3}(\gamma - 2m)]e^{-gx} + \frac{1}{3}(\gamma - 2m)e^{-2gx} \quad (2).$$

Aus demselben folgt sofort

$$\frac{1}{2l} \cdot \log \left( \frac{u_{x-l}}{u_{x+l}} \right) = g [1 + \frac{1}{3}w(\gamma - 2m)],$$

also ist die berechnete Gröfse  $n$  der Werth von  $\frac{\gamma - 2m}{3}$  und nicht von  $\frac{\gamma - m}{2}$ .

Auf ähnliche Weise läßt sich der Fall der veränderlichen Temperaturen behandeln. An Stelle von Gleichung (1) tritt hier, wie man aus Poisson (No. 117, S. 238) ersieht, die Gleichung

$$\frac{\partial u}{\partial t} - \frac{k}{c} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\varepsilon p}{\omega c} u = \frac{km}{2c} \frac{\partial^2 u^2}{\partial x^2} - \frac{\varepsilon p \gamma}{\omega c} u^2 \quad (3)$$

von welcher auch Hr. Ångström in seinem »*Mémoire sur la température de la terre*« Gebrauch gemacht hat<sup>1)</sup>.

In die rechte Seite, welche mit  $\Omega$  bezeichnet werde, muß man, um die angenäherte Integration zu erhalten, denjenigen Werth  $U$  von  $u$  substituieren, welcher bei fehlender rechter Seite stattfinden würde, also, wenn die Länge des Stabes unendlich groß genommen wird, nach §. 1

$$U = A_0 e^{-\varepsilon x} + 2 A_1 e^{-\lambda_1 x} \sin\left(\frac{2\pi t}{\tau} - \mu_1 x + \alpha_1\right) \\ + 2 A_2 e^{-\lambda_2 x} \sin\left(\frac{4\pi t}{\tau} - \mu_2 x + \alpha_2\right) + \dots$$

Entwickelt man dann  $\Omega$  nach den Vielfachen von  $\frac{2\pi t}{\tau}$ ,

$$\Omega = \Omega_0 + \Omega_1 + \Omega_2 + \dots,$$

und denkt sich in gleicher Weise  $u$  entwickelt,

$$u = u_0 + u_1 + u_2 + \dots,$$

so erhält man zur Bestimmung der einzelnen Glieder aus (3) die Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} -\frac{k}{c} \frac{\partial^2 u_0}{\partial x^2} + \frac{\varepsilon p}{\omega c} u_0 &= \Omega_0, \\ \frac{\partial u_1}{\partial t} - \frac{k}{c} \frac{\partial^2 u_1}{\partial x^2} + \frac{\varepsilon p}{\omega c} u_1 &= \Omega_1, \\ \frac{\partial u_2}{\partial t} - \frac{k}{c} \frac{\partial^2 u_2}{\partial x^2} + \frac{\varepsilon p}{\omega c} u_2 &= \Omega_2, \text{ usw.} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Die Ausführung der angedeuteten Substitution giebt für  $\Omega_0$  und  $\Omega_1$  folgende Werthe, in denen zur Abkürzung  $\eta$  für  $1 - \frac{\gamma}{m}$ ,  $\varphi_{0,1}$  für  $\frac{2\pi t}{\tau} - \mu_1 x + \alpha_1$  und  $\varphi_{1,2}$  für  $\frac{2\pi t}{\tau} - \mu_2 x + \mu_1 x + \alpha_2 - \alpha_1$  gesetzt ist:

$$\frac{c}{mk} \Omega_0 = A_0^2 g^2 (1 + \eta) e^{-2\varepsilon x} \\ + 2 A_1^2 (\lambda_1^2 + \mu_1^2 + g^2 \eta) e^{-2\lambda_1 x} \\ + 2 A_2^2 (\lambda_2^2 + \mu_2^2 + g^2 \eta) e^{-2\lambda_2 x} \text{ usw.}$$

1) *Nova Acta R. Soc. Sc. Upsal. Ser. III T. I, p. 207 ff.*



$$\frac{c}{mk} \Omega_1 = 4 A_0 A_1 e^{-(\lambda_1 + \varepsilon)x} \left\{ \begin{aligned} & (g \lambda_1 + g^2 \eta) \sin \varphi_{0,1} \\ & + \left( \frac{\pi c}{k \tau} + g \mu_1 \right) \cos \varphi_{0,1} \end{aligned} \right.$$

$$+ 4 A_1 A_2 e^{-(\lambda_2 + \lambda_1)x} \left\{ \begin{aligned} & (\lambda_1 \lambda_2 + \mu_1 \mu_2 + g^2 \eta) \sin \varphi_{1,2} \\ & + \left( \frac{\pi c}{k \tau} + \lambda_1 \mu_2 - \lambda_2 \mu_1 \right) \cos \varphi_{1,2} \end{aligned} \right.$$

usw.

Die folgenden Glieder sind durch Aenderung der Indices zu erhalten. Wie man sieht, ~~ist~~ der Einfluss derselben viel bedeutender als im Falle des §. 2. Da man jedoch die Beobachtungsstellen hinlänglich weit von der Wärmequelle wählen kann, um alle Glieder ausser dem ersten unmerklich zu machen, so werde ich mich auf diese ersten Glieder beschränken. Die Integration der Gleichungen (4) giebt dann für  $u_0$ , wenn  $A_0 = 1$  gesetzt wird, den vorher unter (2) gegebenen Ausdruck, wie es seyn muß. Für  $u_1$  ergibt sich, wenn man die jetzt überflüssigen Indices von  $\lambda_1, \mu_1, \alpha_1$  wegläßt und zur Abkürzung

$$\left. \begin{aligned} \frac{(2\lambda^2 + 2\lambda g + g^2)(\lambda + g)m - (2\lambda + g)g^2 \gamma}{g(8\lambda^2 + 4\lambda g - 3g^2)} &= \lambda' \\ \frac{(2\lambda - g)(\lambda + g)\mu m - 2\mu g^2 \gamma}{g(8\lambda^2 + 4\lambda g - 3g^2)} &= \mu' \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

einführt, der Ausdruck

$$\begin{aligned} u_1 &= 2 A_1 e^{-\lambda x} \sin \left( \frac{2\pi t}{\tau} - \mu x + \alpha \right) \\ &+ 2 A_0 A_1 \lambda' (e^{-\lambda x} - e^{-(\lambda + \varepsilon)x}) \sin \left( \frac{2\pi t}{\tau} - \mu x + \alpha \right) \\ &+ 2 A_0 A_1 \mu' (e^{-\lambda x} - e^{-(\lambda + \varepsilon)x}) \cos \left( \frac{2\pi t}{\tau} - \mu x + \alpha \right). \end{aligned}$$

Vergleicht man denselben mit der Form

$$u_1 = 2 A_x \sin \left( \frac{2\pi t}{\tau} + \beta_x \right),$$

so erhält man

$$\log A_x = \log A_1 - \lambda x + A_0 \lambda' (1 - e^{-\varepsilon x}),$$

$$\beta_x = \alpha - \mu x + A_0 \mu' (1 - e^{-\varepsilon x}),$$

und hieraus mit Benutzung des zweiten der oben gegeb-

nen Ausdrücke für die Mitteltemperatur  $w$ , welchem nur noch der Factor  $A_0$  hinzugefügt werden muß,

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{2l} \{ \log A_{x-l} - \log A_{x+l} \} &= \lambda - g \lambda' w \\ \frac{1}{2l} \{ \beta_{x-l} - \beta_{x+l} \} &= \mu - g \mu' w \end{aligned} \right\} \quad (6).$$

Diese Formeln zeigen, wie die Beobachtungen des Hrn. Ångström benutzt werden müßten. Wenn nämlich die Gröſsen auf der linken Seite dieser Gleichungen für verschiedene Mitteltemperaturen ungleiche Werthe zeigen und als lineare Functionen von  $w$  sich darstellen lassen, so findet man aus ihren vier Coëfficienten mit Hülfe der Gleichung  $\lambda^2 - \mu^2 = g^2$  zunächst  $\lambda$ ,  $\mu$ ,  $g$ ,  $\lambda'$ ,  $\mu'$  und dann durch Auflösung der Gleichungen (5) auch  $m$  und  $\gamma$  mittelst der Formeln

$$\left. \begin{aligned} m &= \frac{2g}{\lambda + g} \cdot \lambda' + \frac{g(2\lambda + g)}{\mu(\lambda + g)} \cdot \mu' \\ \gamma &= -\frac{2\lambda - g}{g} \cdot \lambda' + \frac{2\lambda^2 + 2\lambda g - g^2}{\mu g} \cdot \mu' \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Es ist jedoch leicht zu übersehen, daß  $\gamma$  auf diese Weise nur mit großer Unsicherheit gefunden werden kann, wenn nicht etwa durch Wahl sehr dünner Stäbe und möglichst großer Perioden  $\frac{g}{\lambda}$  einen merklich größeren Werth erlangt, als in dem im §. 1 betrachteten Falle.

Hr. Ångström stellt das reciproke Product der Gröſsen auf der linken Seite der Gleichungen (6) als lineare Function von  $w$  dar,  $\frac{k}{c\pi}(1 + k'w)$ , und nennt die so gefundene Zahl  $k'$  den Temperaturcoëfficienten von  $k$ . Aus (6) folgt aber, daß diese Gröſse gleich  $g\left(\frac{\lambda'}{\lambda} + \frac{\mu'}{\mu}\right)$  ist, und wenn man hier die Werthe von  $\lambda'$  und  $\mu'$  aus (5) substituirt, ergibt sich

$$k' = \frac{(4\lambda^3 + 5\lambda^2 g - g^3)m - g^3 \gamma}{\lambda(8\lambda^2 + 4\lambda g - 3g^2)} \quad (8)$$

Nimmt man für  $\lambda$  und  $g$  ihre Zahlenwerthe aus §. 1, so erhält man

$$k' = 0,652 m - 0,007 \gamma,$$

also müßte man, da man das zweite Glied als unbedeutend gegen das erste wahrscheinlich weglassen kann, den gefundenen Werth von  $k'$  mit  $\frac{1}{0,652}$  oder 1,54 multipliciren. Es sind aber bei den im 118. Bande der Annalen beschriebenen Versuchen die Verhältnisse andere gewesen, als bei den früheren, und daher der Correctionsfactor nicht genau zu berechnen. Eine Folge der Vergrößerung der Dicke der Stäbe ist eine geringe Vergrößerung desselben, der bei unendlicher Dicke den Gränzwert 2 erreichen würde.

Bisher habe ich nur die Größen  $k$  und  $p$  als veränderlich betrachtet; es ist aber klar, daß die Zahl  $k'$  auch von den Veränderungen der specifischen Wärme und der linearen Ausdehnung abhängt. Hr. Ångström sagt hierüber Folgendes: »In den Werth des Temperaturcoefficienten gehen auch die Temperaturveränderungen ein, welchen der Werth von  $\delta c$ « ( $\delta$  die Dichtigkeit,  $c$  die specifische Wärme auf die Gewichtseinheit bezogen) »unterworfen ist. Da indess diese Veränderungen, so weit man sie kennt, nicht bedeutend sind und bei steigender Temperatur  $\delta$  ab- und  $c$  zunimmt, so müssen dieselben den Werth des Temperaturcoefficienten nur unbedeutend afficiren können«. Diese Meinung scheint mir nicht recht begründet. Denn einmal sind die Temperaturcoefficienten der specifischen Wärme und der Dichtigkeit nichts weniger als gleich. Die lineare Ausdehnung für 1° C. beträgt beim Kupfer 0,000018, beim Eisen 0,000012, also die Dichtigkeitsänderungen bezüglich — 0,000054 und — 0,000036. Die Aenderungen der specifischen Wärme (auf die Gewichtseinheit bezogen) sind dagegen nach Bède<sup>1)</sup> beim Kupfer 0,00051, beim Eisen 0,00135, also etwa 10 und 35mal so groß, als die der Dichtigkeit, und  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{1}{3}$  des Coefficienten  $k'$ , welcher 0,001519 und 0,002874 nach Hrn. Ångström beträgt. Wären aber zweitens beide Größen genau

1) *Mémoires des savants étrangers de l'Acad. de Bruxelles* 1855—56, T. XXVII. *Recherches sur les chaleurs spécifiques de quelques métaux à différentes températures.*

gleich und entgegengesetzt, so kommen sie doch in der Gleichung der Wärmebewegung in ganz verschiedener Weise vor, da mit der Dichtigkeit zugleich der Perimeter  $\varepsilon$ , der Querschnitt  $\omega$  und die Lage der Beobachtungspunkte sich ändern, die specifische Wärme aber nur als Factor des Gliedes  $\frac{\partial u}{\partial t}$  vorkommt.

Die Veränderlichkeit der letzteren ist leicht zu berücksichtigen. Setzt man statt  $c$  nämlich  $c(1 + \rho u)$ , so bemerkt man leicht, daß dadurch zu der Gröfse  $\Omega$  nur das Glied  $-\frac{1}{2}\rho \frac{\partial u^2}{\partial t}$  hinzukommt, welches zu dem allein angewandten Theile von  $\Omega$ , den Zuwachs

$$-4 A_0 A_1 \cdot \frac{k}{c} \cdot e^{-(\lambda+g)x} \rho \mu \lambda \cos\left(\frac{2\pi t}{\tau} - \mu x + \alpha\right)$$

liefert. In Folge dessen treten zu den Zählern von  $\lambda'$  und  $\mu'$  als dritte Glieder bezüglich  $-2\mu^2 \lambda \rho$  und  $-(2\lambda + g)\mu \lambda \rho$ , und es ergibt sich schliesslich als drittes Glied in  $k'$  der Ausdruck

$$- \rho \cdot \frac{4\lambda^2 + g\lambda - 2g^2}{8\lambda^2 + 4g\lambda - 3g^2},$$

wonach der vollständige Werth von  $k'$  unter Entwicklung nach Potenzen von  $\frac{g}{\lambda}$  die folgende Form annimmt:

$$k' = m \left( \frac{1}{2} + \frac{3g}{8\lambda} + \frac{g^2}{64\lambda^2} + \dots \right) - \gamma \left( \frac{g^2}{8\lambda^2} - \dots \right) - \rho \left( \frac{1}{2} - \frac{g}{8\lambda} - \frac{3g^2}{64\lambda^2} + \dots \right) \quad (9).$$

Mit den alten Zahlenwerthen ergibt sich hieraus

$$k' = 0,652m - 0,007\gamma - 0,447\rho,$$

und nach  $m$  aufgelöst,

$$m = 1,54k' + 0,01\gamma + 0,69\rho.$$

Da  $k'$  negativ,  $\rho$  positiv ist, so wird durch die letztere Correction der Fehler in der Berechnung von  $m$  etwas verkleinert. Nimmt man für  $k'$  und  $\rho$  die oben angegebenen Werthe für Kupfer,  $-0,001519$  und  $+0,00051$ , und läßt das unbekannte zweite Glied fort, so wird

$$m = -0,00234 + 0,00035 = -0,00199.$$

Hierbei sind jedoch noch so viel Correctionen von unbestimmtem Werth anzubringen, daß ich weit entfernt bin, den gefundenen Werth von  $m$  für den richtigen auszugeben, und es sogar für möglich halte, daß die Regelmäßigkeit in der Veränderung der berechneten Werthe von  $k$  nur eine Folge der in der Lage der Erwärmungs- und der Beobachtungspunkte vorgenommenen Veränderungen ist, ohne überhaupt eine Aenderung von  $k$  anzuzeigen.

### §. 6.

Ueber die Fortpflanzung der Wärme von einem Leiter auf einen anderen.

Hr. Ångström verwirft die Methode der Temperaturbeobachtungen mittelst *angelegter* Thermoelemente; über die *Einsenkung* derselben in Löcher, wie Wiedemann sie angewandt hat, spricht er sich nicht aus. Er begründet seine Meinung, wie folgt:

• Beim Uebergang der Wärme von einem Metall zum anderen hat man dieselben Formeln, wie bei der Elektrizität:

$$u = u', \quad h \frac{du}{dx} = k' \frac{du'}{dx}.$$

Eine Folge aus diesen Formeln ist: daß wenn man einen schlechten Leiter, wie Wismuth oder Antimon, an einen Metallstab von besserem Leitungsvermögen anlegt, eine Steigerung der Temperatur in den Contactpunkten stattfindet, eine in demselben Maassé grössere als der Unterschied zwischen dem Leitungsvermögen der Körper groß ist. Hierin liegt auch der Grund, weshalb die von Wiedemann und Franz angewandte Methode sich unbrauchbar erweist zur Bestimmung des Wärme-Uebergangs von einem Metall zum andern. (Bd. 123, S. 637.)

Hr. Ångström bezieht sich dabei auf seine frühere Abhandlung, *Recherches etc.* Dasselbst findet man am Schluss S. 72 einen fast gleichlautenden Passus, nur heisst es dort: „Il se fera, au point de contact, un changement de température“. Hr. Ångström hat also das keines Beweises

bedürftige „*Changement*“ neuerdings in „*Steigerung*“ verändert. Die Anwendung auf das Thermoelement ist schon in der Originalstelle gemacht, obgleich die Betrachtungen der Abhandlung sich auf ganz verschiedene Verhältnisse beziehen.

Es ist nun leicht die Unrichtigkeit des ganzen obigen Satzes nachzuweisen. Gelten für einen ersten linearen Leiter die bisher gebrauchten Bezeichnungen  $k, p, g = \sqrt{\frac{\epsilon p}{k\omega}}$ , und ist  $U$  der constante Temperaturüberschuss des einen Endes  $x=0$  über die Temperatur 0 der Umgebung, während an dem anderen Ende  $x=z$  die Bedingung

$$\frac{du}{dx} + \kappa u = 0$$

erfüllt werden muß, so ist die Temperaturvertheilung nach Eintritt des stationären Zustandes durch die Formel

$$u = U \operatorname{Cos} g x - V \operatorname{Sin} g x$$

ausgedrückt, wenn  $V$  eine aus der Gleichung

$$g(U \operatorname{Sin} g z - V \operatorname{Cos} g z) + \kappa(U \operatorname{Cos} g z - V \operatorname{Sin} g z) = 0 \quad (1)$$

zu bestimmende Temperatur bezeichnet. Setzt man zur Abkürzung

$$\operatorname{Tang} g z = m,$$

so ergibt sich

$$u = U \left( \operatorname{Cos} g x - \frac{g m + \kappa}{g + \kappa m} \operatorname{Sin} g x \right) . . . \quad (2).$$

Da der Ausdruck  $\frac{g m + \kappa}{g + \kappa m}$  von  $m$  bis  $\frac{1}{m}$  continuirlich zunimmt, während  $\kappa$  von 0 bis  $\infty$  wächst, so muß die Temperatur eines beliebigen Punktes abnehmen, wenn die äußere Leitungsfähigkeit  $\kappa k$  der Endfläche zunimmt, wie natürlich. Da ferner, während  $z$  von 0 bis  $\infty$  geht,  $\operatorname{Tang} g z$  von 0 bis 1 wächst, also  $\frac{g m + \kappa}{g + \kappa m}$  von dem Werthe  $\frac{\kappa}{g}$  zu dem Werthe 1 übergeht, so wird bei wachsender Länge des Stabes die Temperatur eines gegebenen Punktes steigen oder sinken, je nachdem  $\frac{\kappa}{g}$  größer oder kleiner ist als 1,

und sie wird unverändert bleiben, wenn  $\frac{x}{g} = 1$ . In dem letzten Falle folgt die Temperatur also demselben einfachen Gesetze, wie bei unendlicher Länge des Leiters. Es dürfte aber nicht leicht seyn, diesen Fall zu verwirklichen. Ist nämlich  $\rho : 1$  das Verhältniß des Emissionsvermögens von End- und Seitenfläche, so ist  $x = \frac{\rho p}{k}$ , und es folgt aus den Gleichungen  $\frac{x}{g} = 1$ ,  $g = \sqrt{\frac{\epsilon p}{\omega k}}$ , daß

$$\frac{\omega}{\epsilon} = \frac{k}{\rho^2 p}$$

seyn muß, d. h. daß eine bedeutende Dicke erforderlich ist.

Wählt man einen so schlechten Leiter wie Neusilber und setzt  $\rho : 1 = 100 : 12$ , so folgt aus den Bestimmungen von Franz und Wiedemann im luftgefüllten Raum (Ann. Bd. 89, S. 513), daß die Dicke etwa 150<sup>mm</sup> betragen muß; in diesem Falle würde man aber kaum die Temperatur innerhalb eines Querschnitts als gleichförmig ansehen können, wie hier vorausgesetzt wird.

Mit dem bisher betrachteten einen Leiter denke ich mir nun einen zweiten in Berührung gebracht, welcher sich von  $x = z$  bis  $x = z + z_1$  erstrecke, und für welchen an die Stelle der Constanten  $k, g, x, m$  die neuen Größen  $k_1, g_1, x_1, m_1$  treten mögen, während die Oberflächenbeschaffenheit der des ersten Leiters gleich sey. Aus der letzten Annahme folgt, daß

$$x_1 : x = k : k_1 = g^2 : g_1^2 \quad . \quad . \quad . \quad (3).$$

Die Temperaturvertheilung in diesem zweiten Leiter wird nach Analogie der Formel (2) durch

$$\left. \begin{aligned} u_1 &= U_1 \cos g_1(x - z) - V_1 \sin g_1(x - z) \\ &= U_1 \left\{ \cos g_1(x - z) - \frac{g_1 m_1 + x_1}{g_1 + x_1 m_1} \sin g_1(x - z) \right\} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

ausgedrückt, wo  $U_1$  die Temperatur des Punktes  $x = z$  bezeichnet. Aus den für die Gränzfläche vorausgesetzten Bedingungen  $u = u_1$ ,  $k \frac{du}{dx} = k_1 \frac{du_1}{dx}$  folgen die Gleichungen

$$U \cos g z - V \sin g z = U_1,$$

$$U \sin g z - V \cos g z = -V_1 \frac{g}{g_1}.$$

Da der Quotient der linken Theile dieser Formeln nach (1) gleich  $-\frac{x}{g}$  war, so ist also die Wirkung des zweiten Leiters auf den Temperaturzustand des ersten derjenigen gleich, welche eine Veränderung der Grösse  $x$  in  $\frac{g^2}{g_1} \cdot \frac{V}{U_1}$  oder  $\frac{g^2(g_1 m_1 + x_1)}{g_1(g_1 + x_1 m_1)}$  hervorbringen würde. Der letztere Ausdruck geht nun, wenn  $m_1$  von 0 bis 1 wächst, von dem Werthe  $\frac{g^2 x_1}{g_1}$  zu dem Werthe  $\frac{g^2}{g_1}$  oder, was nach (3) dasselbe ist, von  $x$  zu  $\frac{x g_1}{x_1}$  über, ist also gröfser oder kleiner als  $x$ , je nachdem  $\frac{x_1}{g_1}$  kleiner oder gröfser ist als 1. Da nun eine Vergröfserung von  $x$ , wie oben bemerkt wurde, stets eine Erniedrigung der Temperatur bewirkt, und umgekehrt, so ergibt sich, dafs durch die Berührung mit dem zweiten Leiter unter den gemachten Voraussetzungen in dem ersten Leiter eine Temperaturerhöhung eintritt, wenn  $\frac{x_1}{g_1} > 1$ , eine Erniedrigung dagegen, wenn  $\frac{x_1}{g_1} < 1$ , und dafs der Temperaturzustand sich gar nicht ändert, wenn  $\frac{x_1}{g_1} = 1$  ist.

Man sieht, dafs der Satz des Hrn. Ångström in den gewöhnlichen Fällen gerade umgekehrt werden mufs, und dafs die Erscheinung in keinem Fall mit dem Verhältnifs der beiden Leitungsvermögen etwas zu thun hat. Dafs in dem Falle der Gleichheit von  $x_1$  und  $g_1$  die Berührung mit dem zweiten Leiter gänzlich wirkungslos ist, hätte man übrigens schon daraus schliessen können, dafs in diesem Falle die Länge des zweiten Leiters nach dem oben Bemerkten gleichgültig ist und daher auch gleich Null genommen werden kann.

Will man die Grösse der Temperaturveränderung am Ende des ersten Leiters, wo sie am gröfsten ist, berechnen,



so hat man den aus (2) folgenden Ausdruck der ursprünglichen Temperatur, welcher mit  $U(z, 0)$  bezeichnet werde,

$$U(z, 0) = \frac{U}{\cos g z \cdot (g + x m)},$$

mit demjenigen Ausdruck  $U(z, z_1)$  zu vergleichen, welcher durch Substitution von  $\frac{g^2 V_1}{g_1 U_1}$  für  $x$  daraus hervorgeht. Der Quotient beider Größen nimmt leicht die Form an

$$\begin{aligned} \frac{U(z, 0)}{U(z, z_1)} &= 1 + \frac{g^2 m}{g_1 (g + x m)} \cdot \left( \frac{V_1}{U_1} - \frac{x_1}{g_1} \right) \\ &= 1 + \frac{g^2 (g_1^2 - x_1^2) m m_1}{g_1^2 (g + x m) (g_1 + x_1 m_1)} \quad (5), \end{aligned}$$

und wenn  $z_1$  so klein ist, daß man in der Entwicklung von  $\frac{m_1}{g_1 + x_1 m_1}$  sich auf das erste Glied  $z_1$  beschränken kann,

$$\frac{U(z, 0)}{U(z, z_1)} = 1 + \frac{g^2 m}{g + x m} \cdot z_1 \left( 1 - \frac{x_1^2}{g_1^2} \right) = 1 + \frac{g^2 m}{g + x m} \cdot z_1 \left( 1 - \frac{\rho^2 p \omega}{k_1 \varepsilon} \right).$$

Aus dieser Form folgt, daß, so lange nur  $x_1 < g_1$ , die Temperaturveränderung um so unbedeutender ist, je geringer das Leitungsvermögen des zweiten Leiters ist, daß also auch in dieser Beziehung der Satz des Hrn. Ångström gerade umgekehrt werden muß.

Um ein numerisches Beispiel zu geben, nehme ich als ersten Leiter einen Kupferstab von der im §. 1 betrachteten Art, also  $g = 0,019$ ,  $x = 0,0002$ ,  $\rho = 1$ . Die Länge sey  $= 300^{\text{mm}}$ , also  $m = \text{Tang } 0,57 = 0,515$ ,  $g + x m = g$ . Der zweite Leiter sey eine Wismuthplatte von der Dicke der von Franz und Wiedemann benutzten Thermoelemente,  $z_1$  also  $0,04$ . Die Leitungsfähigkeit des Wismuths kann man gleich  $\frac{1}{40}$  von der des Kupfers setzen; es wird also  $\frac{x_1^2}{g_1^2} = 40 \frac{x^2}{g^2} = 0,005$ ,  $1 - \frac{x_1^2}{g_1^2} = 1$ , und das Endresultat ist

$$\frac{U(z, 0)}{U(z, z_1)} = 1 + g m z_1 = 1,0004$$

d. h. die Temperaturerniedrigung ist durchaus unmerklich. Das Maximum der Wirkung zeigt sich, wenn

der zweite Leiter unendlich lang ist. Dadurch wird  $\frac{V_1}{U_1} = 1$ , und wenn man wieder die in  $x_1$  und  $x$  multiplicirten Glieder wegläßt, ergibt sich aus (5)

$$\frac{U(x, 0)}{U(x, \infty)} = 1 + \frac{gm}{g_1},$$

also in dem obigen Beispiel für Kupfer - Wismuth eine Temperaturerniedrigung von etwa 7 Procent, für Kupfer - Kupfer von 34 Procent. Ersetzt man einen den Kupferstab von 300<sup>mm</sup> berührenden sehr langen Kupferstab durch einen solchen von Wismuth, so zeigt sich natürlich eine Steigerung der Temperatur, und zwar ist dieselbe „in dem Maasse größer als der Unterschied des Leitungsvermögens groß ist“. In dem obigen Falle beträgt sie etwa 40 Proc.

Man kann die eben erwähnte Combination als einen besonderen Fall derjenigen ansehen, bei welcher ein beliebiges Stück eines unendlich langen Leiters durch einen eingeschobenen Leiter anderer Natur ersetzt wird, dessen Länge  $x_1$  sey. Das Resultat der einfachen Rechnung ist, daß die an der ersten Berührungsstelle stattfindende Aenderung der Temperatur ausgedrückt wird durch die Formel

$$\frac{U(x, x_1, \infty)}{U(x, 0, \infty)} = 1 + \frac{mm_1(g_1^2 - g^2)}{gg_1(1 + m) + m_1(g_1^2 + mg^2)} \quad (6).$$

Für sehr kleine Werthe von  $x_1$  verwandelt sich die rechte Seite in

$$1 + \frac{1}{2g}(g_1^2 - g^2)(1 - e^{-2gx})x_1$$

und giebt, wenn das Zwischenstück wieder die 0,4<sup>mm</sup> dicke Wismuthplatte ist, mit den früheren Werthen von  $g$  und  $g_1$  und für

$$x = 300^{\text{mm}}, 200^{\text{mm}}, 100^{\text{mm}}$$

Steigerungen von

$$1 \text{ Proc.}, 0,8 \text{ Proc.}, 0,5 \text{ Proc.},$$

d. h. Wirkungen, welche es fehlerhaft machen würden, die an der Gränzfläche des Wismuths stattfindende Temperatur (von welcher übrigens die mittlere der ganzen Platte wohl zu unterscheiden ist) für die an derselben Stelle ohne

das eingeschobene Wismuth herrschende zu halten. Aber noch viel fehlerhafter wäre es, wenn man die Wirkung, welche eine die Kupferstäbe trennende *Platte* ausübt, auch einem seitlich an den ungetheilten Kupferstab angelegten Drahte beimessen wollte. Nach den vorhergehenden Betrachtungen ist es vielmehr wahrscheinlich, daß an der Berührungsstelle eine sehr geringe Abkühlung stattfindet, und in der That ist es eine solche, von welcher Hr. Wiedemann als von einem Beobachtungsergebnisse spricht, (Ann. Bd. 95, S. 343). Theoretisch den Einfluß der Thermoelemente auf die Temperatur der Berührungsstelle *genau* bestimmen zu wollen, wird schwerlich auch Jemand, »der mit ähnlichen Aufgaben etwas vertraut ist« (Bd. 123, S. 630) versuchen. Derselbe wird sich gewiß begnügen mit irgend einer experimentellen Methode der Vergleichung von Galvanometer und Thermometer und wird sich besonders bei Beobachtung veränderlicher Temperaturen den durch nichts zu ersetzenden Vortheil zu wahren streben, welchen ihm die fast momentanen Anzeigen des Thermoelementes vor dem Thermometer mit schlecht leitendem Glasgefäße bieten. Uebrigens hat auch Hr. Ångström früher nicht ein so strenges Urtheil über die Thermoelemente ausgesprochen, sondern die aus beiden Methoden entspringenden Fehler »ganz vergleichbar« genannt (Bd. 114, S. 519); er muß also damals auch bei eingesenkten Thermometern eine Temperatursteigerung oder wenigstens Aenderung angenommen haben.

Die Unrichtigkeit des von Hrn. Ångström aufgestellten Satzes kann schon aus der einfachen Betrachtung gefolgert werden, daß die in einem linearen Leiter durch einen zweiten berührenden hervorgebrachte Temperaturänderung sowohl von der Leitungsfähigkeit, als von der Länge des letzteren abhängt, daß also eine Ungleichheit im Leistungsvermögen innerhalb gewisser Gränzen durch eine entsprechende Ungleichheit der Längen ausgeglichen werden kann. Diese in Bezug auf die Temperaturvertheilung in-

nerhalb eines dritten Leiters, von dem die Erwärmung ausgeht, einander *aequivalenten* Längen müssen der Gleichung

$$\frac{g_1 m_1 + x_1}{g_1 (g_1 + x_1 m_1)} = \frac{g m + x}{g (g + x m)} \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

genügen, wie man aus der durch die Berührung mit dem zweiten Leiter entstehenden Veränderung der Grösse  $x$  in  $g^2$ .  $\frac{g_1 m_1 + x_1}{g_1 (g_1 + x_1 m_1)}$  leicht erkennt. Die Gleichung läßt sich in dem gewöhnlichen Falle, wo  $x < g$  und  $x_1 < g_1$ , in einfachere Form bringen, indem man aus den Formeln

$$\text{Tang } g \zeta = \frac{x}{g}, \quad \text{Tang } g_1 \zeta_1 = \frac{x_1}{g_1} \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

zwei Hilfsgrößen  $\zeta$  und  $\zeta_1$  bestimmt. Es ergibt sich dadurch aus (7)

$$\frac{\text{Tang } g (x + \zeta)}{g} = \frac{\text{Tang } g_1 (x_1 + \zeta_1)}{g_1} \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Setzt man hierin  $\zeta_1 = 0$ ,  $g_1 = g$ , so wird  $x + \zeta = x_1$ ; also ist  $x + \zeta$  diejenige Länge des ersten Leiters, bei welcher derselbe ohne durch die Endfläche Wärme abzugeben dieselbe Temperaturvertheilung zeigt, wie bei der Länge  $x$  und freier Ausstrahlung der Endfläche. Die Grösse  $\zeta_1$  ist die in dem oben angegebenen Sinne mit  $\zeta$  *aequivalente* Länge des zweiten Leiters; denn aus (8) folgt mit Rücksicht auf (2), daß

$$\frac{\text{Tang } g \zeta}{g} = \frac{\text{Tang } g_1 \zeta_1}{g_1}.$$

Sind  $\frac{x}{g}$  und  $\frac{x_1}{g_1}$ , wie in dem Beispiel des §. 1., so kleine Brüche, daß ihre dritten Potenzen gegen die ersten vernachlässigt werden können, so ergibt sich aus (8)

$$\zeta = \zeta_1 = \frac{x}{g^2} = \frac{x_1}{g_1^2} = \frac{\rho \omega}{\varepsilon},$$

wodurch sich erklärt, wie die durch eine am Ende angelegte dünne Wismuthplatte entstehende Abkühlung oben unabhängig von dem Leitungsvermögen der Platte gefunden wurde. Mit den alten Zahlenwerthen und  $\rho = 1$  wird  $\zeta$  ungefähr 0,6; also kann die Ausstrahlung des Endes durch eine Verlängerung um 6<sup>mm</sup> ersetzt werden.

Aus Gleichung (9) folgt, daß der bessere der beiden Leiter eine gewisse Gränzlänge nicht überschreiten darf, wenn es eine aequivalente Länge des schlechteren geben soll. Bezieht sich  $g_1$  auf den letzteren, so findet man jene Gränzlänge aus der durch die Substitution von  $x_1 = \infty$  entstehenden Gleichung

$$\text{Tang } gz = \frac{g}{g_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10),$$

wo  $z$  für die auf  $x = 0$  reducirte Länge  $x + \zeta$  gesetzt ist. In dem folgenden Täfelchen sind für einige Metalle die aufeinander bezüglichen Gränzlängen zusammengestellt:

	$k$	$g$										
Silber	100,0	0	3	8,3	15,7	18,4	22,1	24,6	28,7	32,5	50,9	67,6
Kupfer	73,6	0	0	8,3	15,8	18,5	22,4	25,1	29,5	33,8	66,2	$\infty$
Gold	53,2	0	4	8,3	16,0	18,9	23,0	25,9	30,8	35,1	$\infty$	.
Messing	23,6	0	6	8,4	17,0	20,7	26,4	31,5	43,5	$\infty$	.	.
Zink	19,0	0	4	8,5	17,5	21,6	28,8	36,0	$\infty$	.	.	.
Zinn	14,5	0	8	8,6	18,5	23,6	35,1	$\infty$	.	.	.	.
Eisen	11,9	0	3	8,7	19,7	26,3	$\infty$	.	.	.	.	.
Blei	8,5	0	9	8,9	23,2	$\infty$	.	.	.	.	.	.
Neusilber	6,3	0	9	9,2	$\infty$	.	.	.	.	.	.	.
Wismuth	1,8	0	5	$\infty$	.	.	.	.	.	.	.	.

Die mit  $k$  bezeichnete Columnne enthält die *relativen Leitungsfähigkeiten* nach Wiedemann und Franz (a. a. O. S. 530), die des Zinks nach Wiedemann (Ann. Bd. 95, S. 336). Beim Kupfer ist wie früher  $g = 0,019$  gesetzt und danach die anderen Werthe berechnet. Es gelten also die in den folgenden Spalten enthaltenen aequivalenten Längen für Stäbe von der Oberflächenbeschaffenheit der von Hrn. Ångström gebrauchten Kupferstäbe und für  $\frac{\omega}{\epsilon} = \frac{2,374}{4} = 0,594$ . Für andere Querschnitte sind die Zahlen proportional  $\sqrt{\frac{\omega}{\epsilon}}$  zu verändern. Die Berücksichtigung der Ausstrahlung der Endfläche geschieht durch Subtraction von 0,6 oder einer im Verhältniß von  $\frac{\omega}{\epsilon}$  geänderten Zahl.

Mit zunehmendem Leistungsvermögen nähern sich die

Zahlen jeder Columne einem bestimmten Gränzwerthe, dessen Bedeutung leicht aus der Entwicklung von (10)

$$z = \frac{1}{g_1} \left( 1 + \frac{k_1}{3k} + \frac{k_1^2}{5k^2} + \frac{k_1^3}{7k^3} + \dots \right)$$

erkannt wird. Eine graphische Darstellung aller aequivalenten Längen würde durch ein System ähnlicher und ähnlich liegender Curven gegeben werden, welche in rechtwinklichen Coordinaten der Gleichung

$$x \text{Tang} \left( \frac{y}{x} \right) = a \text{ oder } y = x \log \sqrt{\frac{x+a}{x-a}}$$

genügen.

Durch die gefundenen Formeln läßt sich nun noch leicht ein anderer Satz erledigen, welchen Hr. Ångström hinsichtlich des Wärmeübergangs zwischen zwei Leitern, aufgestellt hat, und welchen ich ohne weiteren Beweis in den Fortschritten der Physik im Jahre 1860, Bd. XVI, S. 385, in Zweifel gezogen habe. Der Satz heißt:

*„Le quotient des températures déterminées à deux points des barres distancés également l'un et l'autre de la surface de contact, est plus grand, si la chaleur se propage d'un faible conducteur à un bon conducteur, qu'il ne l'est, si la propagation de la chaleur est dans un sens contraire.“* (Recherches usw. S. 59 und 69).

Die Entfernung der beiden Punkte ist in dem Satze willkürlich gelassen; ich nehme sie im Folgenden unendlich klein, da ein Satz über den Wärmeübergang in der Nähe der Gränzfläche vor Allem sich bewähren muß. Ist die Temperatur dieser Gränzfläche  $u$ , der Differentialquotient der Temperatur in dem besseren Leiter  $\frac{du}{dx}$ , in dem schlechteren  $\frac{du_1}{dx}$  oder nach den Bedingungen an der Gränzfläche  $\frac{k}{k_1} \frac{du}{dx}$ , und ist  $\xi$  die Entfernung der Beobachtungspunkte von der Gränzfläche, so sind die zu vergleichenden Temperaturen, wenn die Erwärmung von dem besseren Leiter ausgeht, bezüglich

$$u - \xi \frac{du}{dx} \text{ und } u + \frac{k}{k_1} \xi \frac{du}{dx},$$

ihre Quotient, die erstere als Dividendus genommen,

$$Q = 1 - \frac{k + k_1}{k_1} \xi \frac{d \log u}{dx}.$$

Aber  $-\frac{d \log u}{dx}$  ist nichts anderes als  $x$ , wofür wegen der Berührung mit dem zweiten Leiter  $\frac{g^2(g_1 m_1 + x_1)}{g_1(g_1 + x_1 m_1)}$  zu setzen ist. Verwandelt man noch  $g^2$  in das gleichbedeutende  $\frac{\epsilon p}{\omega k}$ , so wird

$$Q = 1 + \frac{\epsilon p(k + k_1)\xi}{\omega k k_1} \cdot \frac{g_1 m_1 + x_1}{g_1(g_1 + x_1 m_1)}.$$

Bezeichnet  $Q_1$  den Quotienten, wenn die Wärme sich in entgegengesetztem Sinne fortpflanzt, so wird  $Q_1$  aus  $Q$  entstehen, wenn man  $g_1, m_1, x_1$  in  $g, m, x$  verwandelt, also ist

$$Q_1 = 1 + \frac{\epsilon p(k + k_1)\xi}{\omega k k_1} \cdot \frac{g m + x}{g(g + x m)}.$$

Die Vergleichung beider Quotienten kommt, wie man sieht, auf die Vergleichung der die beiden Seiten der Gleichung (9) bildenden Größen hinaus, und aus der Bedeutung derselben ergibt sich der berichtigte folgende Satz:

Der Quotient der beiden Temperaturen ist bei der Fortpflanzung vom schlechteren Leiter zum besseren größer, ebenso groß oder kleiner als bei der Fortpflanzung in entgegengesetzter Richtung, je nachdem die Länge des besseren Leiters größer, ebenso groß oder kleiner ist als die dem schlechteren Leiter äquivalente Länge.

Sind beide Leiter gleich lang, so findet allemal der erste Fall statt, also muß bei den 30<sup>cm</sup> langen Kupfer-Zinn- und Bleistäben des Hrn. Ångström der Satz seine Richtigkeit haben. Wendet man statt derselben gleich dicke 20<sup>cm</sup> lange Kupfer- und 35<sup>cm</sup> lange Zinnstäbe an, so muß sich das Gegenteil zeigen. Combinirt man dreierlei Stäbe zu einem einzigen Leiter, so kann man in manchen Fällen den Erfolg nach dem obigen Täfelchen ohne Weiteres erkennen. Nimmt man z. B. einen aus Kupfer-Zinn-Blei zusammengesetzten Stab und giebt jedem der drei Metalle die Länge 20<sup>cm</sup>, so wird der Satz an der Berührungs-

stelle Kupfer-Zinn unrichtig, an der anderen richtig seyn. Denn hinsichtlich der ersteren Stelle kann man das Blei durch etwa 17<sup>cm</sup> Zinn ersetzen, welche mit den andern 20<sup>cm</sup> zusammen genommen die den 20<sup>cm</sup> Kupfer äquivalente Zinnlänge von vielleicht 27<sup>cm</sup> bedeutend übertreffen. Hinsichtlich der Berührungsstelle Zinn-Blei dagegen kann man für das Kupfer wieder etwa 27<sup>cm</sup> Zinn setzen, welche mit 20<sup>cm</sup> zusammen die dem Blei äquivalente Länge bedeutend übertreffen.

In anderen Fällen reicht diese Betrachtung, wie man leicht bemerkt, nicht aus; der ganze Satz ist jedoch nicht wichtig genug, um eine vollständige Auseinandersetzung zu erfordern. Ich bemerke nur noch, daß, wenn man sich nicht auf die Nähe der Berührungsstellen beschränkt, im Allgemeinen bestimmte Entfernungen existiren werden, in welchen die Quotienten  $Q$  und  $Q_1$  gleich sind, und daß sich die ganzen Stäbe dadurch in Regionen theilen werden, in welchen der Satz richtig ist, und in solche, in welchen das Gegentheil stattfindet. Uebrigens hat auch Hr. Ångström den Satz ursprünglich nicht in der Allgemeinheit hingestellt, mit welcher er in der oben citirten Stelle ausgesprochen ist (Vergl. Ann. Bd. 88, S. 167).

Berlin, im April 1866.

---

**V. Ueber die chemische Constitution des Ostseewassers in verschiedenen Gegenden;  
von Dr. Arthur Ferdinand Barton Saks.**

---

**W**ir wollen in dem Folgenden untersuchen:

- 1) Wie sich die Menge der Salze zur Wassermenge verhält, oder wie groß der Sättigungsgrad des Ostseewassers in verschiedenen Theilen dieses Meeres ist.
- 2) In welchem Verhältniß die im Ostseewasser gelösten Salze zu einander stehen.



Was zunächst die erste dieser Fragen betrifft, so hat dieselbe von den verschiedenen Analytikern, welche das Ostseewasser chemisch untersucht haben, nämlich Forchhammer<sup>1)</sup>, Struve<sup>2)</sup>, Pfaff<sup>3)</sup>, Marcet<sup>4)</sup>, Link<sup>5)</sup>, Lichtenberg<sup>6)</sup>, Goebel sen.<sup>7)</sup>, Goebel jun.<sup>8)</sup>, Seetzen<sup>9)</sup> und Prof. Dr. C. Schmidt<sup>10)</sup>, und später durch Prof. Gustav Bischof<sup>11)</sup>, sowie durch eine Zusammenstellung aller dieser Arbeiten von dem Herrn Akademiker v. Baer<sup>12)</sup> und H. Struve<sup>13)</sup> ihre Beantwortung gefunden. Herr von Baer theilt die Ostsee »in Bezug auf ihren Salz-Gehalt und die davon abhängige Pflanzen- und Thierwelt« in drei Regionen:

1) »Die östlichen und nördlichen Eingänge, nämlich den Bottnischen, den Finnischen und Rigischen Busen.«

2) »Das große oder mittlere Becken, von diesen Eingängen bis zu der Verengung zwischen Schonen und der Deutschen Küste.«

1) *Översigt over det danske Vidensk. Selsk. Forhandl.* 1858 p. 62 ff. — *Om Søens Bestanddele og deres Fordeling i Havet* of G. Forchhammer, 1859.

2) Ueber ein neues Project, Austern-Bänke an der Russischen Ostseeküste anzulegen, und über den Salzgehalt der Ostsee in verschiedenen Gegenden von K. B. von Baer im *Bull. de l'Acad. Imp. des sc. de St. Petersbourg* T. IV, und *Melanges biologiques* T. III, p. 653 ff. et 647 ff. Ueber den Salz-Gehalt der Ostsee von Heinrich Struve in den *Mémoires de l'Acad. Imp. des sc. de St. Petersbourg* VII<sup>e</sup> Serie T. VIII, No. 6 p. 7.

3) Goebel: das Seebad bei Pernau an der Ostsee S. 56.

4) Ebendasselbst.

5) Ebendasselbst.

6) Ebendasselbst.

7) Ebendasselbst.

8) *Melanges biologiques* T. III, p. 650.

9) Goebel, das Seebad bei Pernau etc. a. a. O.

10) Archiv f. d. Naturkunde Liv-, Est- und Kurlands, I. Ser. Bd. I, S. 107.

11) Bischof, Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie, 2. Aufl. Bd. I, S. 435, 436.

12) *Melanges biologiques* T. III, p. 633 ff.

13) *Mémoires de l'Acad. Imp. des sc. de St. Petersbourg* VII<sup>e</sup> Serie T. VIII, No. 6.

### 3) »Die westliche Extremität von dieser Verengung bis zu den drei Ausgängen.«

In der westlichen Extremität ist der Salzgehalt sehr wechselnd, »je nachdem das Kattegat stärker gegen die Ostsee oder diese gegen das Kattegat sich ergießt.« Der Salzgehalt variirt zwischen 10 und 20 p. m. Das grofse oder mittlere Becken hat einen bedeutend constanteren Salzgehalt und schwankt je nach den Localitäten zwischen 6 und 11 p. m. »Die drei Eingänge der Ostsee, der Bottnische, der Finnische und Rigische Meerbusen enthalten zuvörderst an ihren Anfängen nur süßes Wasser, das weiterhin brakisch wird.«

Neuerdings hat Hr. H. Struve<sup>1)</sup> an ihm von Dr. Holmberg zugeschickten Wasserproben aus dem Bottnischen Meerbusen nachgewiesen, daß das Wasser im Bottnischen Meerbusen einen bedeutend größeren Salzgehalt besitzt, als Hr. von Baer vermuthete. Nach diesen Analysen nimmt Hr. Struve die Gränzen des grofsen Beckens in der Ostsee nach Norden hin höher hinauf an, als Hr. von Baer angenommen hat. Er setzt die Nordgränze bei Wasa, »so daß gleichsam die Quarken-Inseln dieses Becken abschließen, während im Finnischen Meerbusen die gleiche Gränze zwischen Reval und Helsingfors zu legen ist.« Bischof<sup>2)</sup> sagt über das Ostseewasser: »Die Ostsee ist als ein durch süßes Wasser verdünntes Meerwasser zu betrachten.« Beachtet man, daß sich die Flüsse Polens, Kurlands, Lieflands, Estlands, Finnlands und Schwedens, die Oder, die Weichsel und die Newa in die Ostsee ergießen, und daß dieses Binnenmeer im Verhältnisse zu den grofsen Wassergebieten seiner Flüsse wenig bedeutend erscheint: so kann sein geringer Gehalt an festen Bestandtheilen nicht im mindesten befremden. Unmöglich kann aus der Ostsee, besonders wegen ihrer Lage in höheren Breiten, so viel Wasser verdunsten, als ihr durch die Flüsse zugeführt wird. Es muß sogar auffallend erscheinen, daß ihr Gehalt mit dem des

1) A. a. O.

2) A. a. O. S. 435 ff.

Schwarzen Meeres <sup>1)</sup> übereinkommt, welches doch in niederen Breiten als die Ostsee liegt. Im Allgemeinen findet aber eine Strömung aus der Ostsee durch das Kattegat nach der Nordsee statt und dieser Strömung entspricht nach Patton <sup>2)</sup> ein Unterstrom nach entgegengesetzter Richtung. Wenn schon dadurch eine Vermischung des salzärmeren Wassers der Ostsee mit dem salzreicheren der Nordsee stattfindet: so wird noch mehr von diesem Wasser der Ostsee nach anhaltenden nordwestlichen Strömen, besonders während der Sturmfluthen zugeführt <sup>3)</sup>. Das Atlantische Meer steigt, dringt in die Ostsee und bringt schreckliche Zerstörungen in den Inseln des Dänischen Archipelagus hervor. <sup>4)</sup>

1) Goebel, Reise in die Steppen des südlichen Rußlands 1838. — Pogendorff's Annalen Ergänzungsband I, S. 187. — Gustav Bischof a. a. O. S. 308. — G. Forchhammer: *Om Soevandets Bestanddeelen, deres Fordeling i Havet*, 1859.

2) *Edinb. Philos Journ.* Nr. VIII, p. 245. — Bischof, a. a. O. S. 436.

3) Sals im *Bull. de l'Acad. Imp. des sc. de St. Petersbourg* T. VI, p. 257 bis 296, T. VIII, p. 65 bis 81 und 433 bis 465.

4) Nicht allein bei den dänischen Inseln, sondern die störenden Wirkungen zeigen sich sogar noch bei St. Petersburg und anderen niedrig gelegenen Küsten in höheren Breiten der Ostsee. v. Hoff: Geschichte der Veränderungen der Erdoberfläche Bd. I, S. 73. — Catteau de Calleville, *Gemälde der Ostsee*. Deutsch von Ph. Ch. Vweyland 1815. — Archiv für die Länderkunde in den Großherzogthümern Mecklenburg, Jahrg. VIII, H. II, 1858, S. 72, 73. — Fofs in der Zeitschrift für allgem. Erdkunde, N. F. Bd. XI, S. 249. — Sals, im *Melanges phys. et chim.* T. V, p. 546. — Niemann, Handbuch der Schleswig-Holsteinschen Landeskunde, Bd. I, S. 40. — Büsching, *Erdbeschreibung*, Thl. I 8. Aufl. S. 211 und Thl. VIII 7. Aufl. S. 721, 729. — A. von Vwehrs, *der Dars und der Zingst*. 1819. — A. G. Schwartzii, *Historia Finium Principatur Rugiae* p. 24, 29. — L. A. Gebhard, *Geschichte der Wendischen Staaten*. — Streifzüge durch das Rügenland in Briefen, S. 3. — Pisansky, *Einige Bemerkungen über die Ostsee*, S. 10, 36, 46. — J. F. Zöllner, *Reise durch Pommern nach der Insel Rügen* S. 109 bis 113. — Sören Biörn, *Bemerkungen über die vormalige und gegenwärtige Beschaffenheit der Preussischen und Danziger Südbaltischen Ufer*, S. 15, 23, 24. — Hennenberger, *der See, Ströme und Flüsse Namen, welche in den Preussischen Mappen verzeichnet sind*, S. 22 ff. — Neues Hamburger Magazin Bd. 19 S. 396. — Lagerbring, *Hist. de Suède* Th. I. — Bergman, *Phys. Be-*

»Dafs ungeachtet so oft wiederholter Vermischungen des Wassers der Nordsee mit der Ostsee, der Salzgehalt in dieser, welcher ungefähr nur halb so viel beträgt als in jener, doch nicht steigt, ist ein evidenter Beweis, dafs dieser geringe Salzgehalt eine Folge der Zuführung süfsen Wassers durch die in die Ostsee sich mündenden Flüsse und der geringen Verdunstung aus diesem Binnenmeer ist.«

Was die numerischen Angaben über den gesammten Salzgehalt des Wasser in den verschiedenen Theilen der Ostsee anlangt, so verweise ich auf die von von Baer<sup>1)</sup> und H. Struve<sup>2)</sup> veröffentlichten Uebersichten.

Wir kommen nun zur Beantwortung der zweiten Frage, nämlich in welchem Verhältnifs die im Ostseewasser gelösten Salze zu einander stehen. G. Bischof<sup>3)</sup> charakterisirt das Wasser der Ostsee mit folgenden Worten: »In der Ostsee tritt deutlich hervor, dafs besonders Kalk, demnächst Schwefelsäure und Magnesia in demselben Verhältnifs zunehmen, als die gesammte Salzmenge bei der Annäherung an die Küsten abnimmt, oder mit andern Worten, dafs Schwefelsäure, Kalk und Magnesia in einem viel gröfsern Verhältnifs gegen Chlor und Natrium im Flufswasser sich befinden als im Meere.«

schreibung der Erdkugel Thl. II S. 5, Cap. 2, §. 150. — Untersuchungen über die Silurische Formation von Ehstland, Nord-Livland und Oesel. Von Mag. Fr. Schmidt im Archiv f. d. Naturkunde Liv-, Ehst- und Kurlands, Serie I, Bd. II, S. 83, 84. — Geologie von Liv- und Kurland mit Inbegriff einiger angränzender Gebiete von C. Grewingk. Im Archiv f. d. Naturkunde Liv-, Ehst- und Kurlands, I. Serie, Bd. II, S. 596 bis 630. — Wangenheim von Qualen: Ueber eine säculäre langsame Fortbewegung der erratischen Blöcke durch Eisschollen und Grundeis, beobachtet in der Küstengegend Livlands. — G. von Helmersen: Ueber das langsame Emporsteigen der Ufer des Baltischen Meeres und die Wirkung der Wellen und des Eises auf dieselben im *Melanges phys. et chim. T. II, p. 457 bis 491* und *Bull. de l'Acad. Imp. des sc. de St. Petersbourg phys.-mathém. T. XIV No. 13, 14.*

1) A. a. O. S. 652 bis 655.

2) A. a. O. S. 7.

3) A. a. O. Bd. I, S. 464.

Betrachten wir zunächst wie die direct durch die Analyse gewonnenen Stoffe im Ostseewasser vertheilt sind, indem wir mit Prof. Forchhammer<sup>1)</sup> den Chlor-Gehalt = 100 setzen, und darnach die übrigen Antheile berechnen. Diese Berechnung ist bereits von H. Struve ausgeführt worden, und indem wir uns auf die von ihm zusammengestellte Tabelle<sup>2)</sup> beziehen, erhalten wir die folgenden Resultate. Hierbei werden nicht alle im Ostseewasser aufgefundenen Elemente berücksichtigt, sondern nur Chlor, Schwefelsäure, Kalkerde, Magnesia, Kali und Natron, als die quantitativ wichtigeren Stoffe.

1. Chlor. Der Chlorgehalt ist als constant = 100 angenommen.

2. Schwefelsäure. Der Gehalt an Schwefelsäure ist durchschnittlich in den östlichen Eingängen, dem Bottnischen, Finnischen und Rigaschen Meerbusen, am größten, im Großen Becken am geringsten, in der westlichen Extremität etwas größer.

3. Kalkerde. Diese ist im Rigaschen Meerbusen am meisten vorhanden, am wenigsten im Finnischen, ziemlich ebenso viel im Bottnischen Meerbusen, dem Großen Becken und der westlichen Extremität.

4. Magnesia findet sich am meisten im Großen Becken, und beinahe ebenso viel im Bottnischen Meerbusen, nächst dem im Finnischen Meerbusen, bedeutend weniger in der westlichen Extremität und am wenigsten im Rigaschen Meerbusen.

5. Kali. Aus der westlichen Extremität ist keine Kali-Bestimmung bekannt; das meiste Kali enthält der Bottnische Meerbusen, nächst dem das Große Becken, dann der Finnische Meerbusen, am wenigsten der Rigasche Meerbusen.

6. Natron. Aus der westlichen Extremität ist keine Natron-Bestimmung bekannt. Im Rigaschen Meerbusen ist

1) *Phil. Mag.* Vol. 25, p. 152, Februar 1863. — Chemisches Centralblatt 1863, S. 722.

2) A. a. O. S. 7.

am meisten Natron enthalten, während das Große Becken der Bottnische und Finnische Meerbusen etwa 2 Proc. weniger und zwar so ziemlich gleich viel enthalten.

Werden für jede der fünf Meeresabtheilungen der Ostsee die mittleren chemischen Zusammensetzungen berechnet, in der Art, wie Hr. Struve<sup>1)</sup> dieses gethan hat, so erhalten wir die folgende Uebersicht:

Die westliche Extremität.				
Chemische Stoffe	Quantität	Minimum	Maximum	Maximal- variation
Cl	100,00			
Š	11,16	10,77	11,55	0,79
Ca	4,86	2,95	6,78	3,83
Mg	6,95	5,78	8,13	2,35
Na } K }	79,62	79,20	80,05	0,85

Das große Becken.				
Cl	100,00			
Š	11,34	7,71	13,19	5,48
Ca	3,53	2,79	4,60	1,71
Mg	11,59	9,77	15,53	5,76
K	3,49	1,88	10,98	9,10
Na	73,03	70,11	76,14	6,03

Bottnischer Meerbusen.				
Cl	100,00			
Š	12,29	11,32	13,62	2,30
Ca	4,70	3,71	6,45	2,74
Mg	11,40	10,87	11,65	0,81
K	3,80	1,43	7,51	6,18
Na	74,55	70,47	77,75	7,28

1) A. a. O. S. 8.

**Finnischer Meerbusen.**

Chemische Stoffe	Quantität	Minimum	Maximum	Maximal- variation
Cl	100,00			
S	12,89	12,13	13,74	1,61
Ca	3,57	3,21	3,91	0,70
Mg	10,92	9,76	11,70	1,94
K	2,26	1,69	2,61	0,92
Na	74,71	73,11	75,66	2,55

**Rigascher Meerbusen.**

Cl	100,00			
S	12,19	11,52	12,86	1,34
Ca	5,97	3,91	8,53	4,62
Mg	5,54	4,79	11,59	6,80
K	1,42	1,18	1,66	0,48
Na	76,27	73,79	79,14	5,35

Indem wir jetzt die mittleren Werthe der Totalsummen des Salzgehaltes in den verschiedenen Theilen der Ostsee zusammenstellen, erhalten wir die folgende Uebersicht:

Gegend der Ostsee	Salzgehalt p. m.	Min. p. m.	Max. p. m.	Maximal- variation des Salz- gehaltes p. m.
Westliche Extremität	18,1	17,4	18,9	1,5
Großes Becken	6,86	3,55	11,0	6,45
Bottnischer Meerbusen	4,8	3,8	6,0	2,2
Finnischer Meerbusen	4,1	3,5	4,7	1,2
Rigascher Meerbusen	5,9	5,7	6,2	0,5

Werden jetzt für diese mittlere Gesamtsumme der fixen Bestandtheile des Ostseewassers in den verschiedenen Theilen der Ostsee nach Verhältniß die einzelnen mittleren Salzgehalte p. m. aus den oben aufgestellten Tabellen berechnet, so erhalten wir folgende Uebersicht:

**A. Westliche Extremität.**

Für diesen Theil der Ostsee kann der Gehalt an den einzelnen Bestandtheilen daher nicht genau bestimmt werden, weil KO und NaO nicht gesondert quantitativ bestimmt worden sind, woher keine richtigen Verhältnisszahlen aufgestellt werden können, besonders da das NaO einen wesentlichen Bestandtheil des Meersalzes bildet.

**B. Das Große Becken.**

Cl	3,379645
Š	0,383448
Ca	0,122237
Mg	0,391700
K	0,117949
Na	2,468153

**C. Der Bottnische Meerbusen.**

Cl	2,321756
Š	0,285343
Ca	0,109122
Mg	0,264680
K	0,087743
Ng	1,730869

**D. Der Finnische Meerbusen.**

Cl	2,006361
Š	0,205862
Ca	0,071627
Mg	0,195820
K	0,033907
Na	1,466802



**E. Der Rigasche Meerbusen.**

<b>Cl</b>	<b>2,929639</b>
<b>S</b>	<b>0,357122</b>
<b>Ca</b>	<b>0,174899</b>
<b>Mg</b>	<b>0,162302</b>
<b>K</b>	<b>0,041600</b>
<b>Na</b>	<b>2,234435</b>

Es ist eine allgemein angenommene Thatsache, daß die durch die Analyse direct im Meerwasser aufgefundenen Elemente und binären Verbindungen sich nicht als solche im Wasser aufgelöst finden, sondern als Salze oder Verbindungen zweiter Ordnung. Die von uns als quantitativ wichtig angenommenen Verbindungen kommen als Chlormetalle und als schwefelsaure Salze im Meerwasser vor. Und daß sie thatsächlich als solche Verbindungen im Meerwasser enthalten sind, ergibt sich daraus, daß ihre quantitative Bestimmung stöchiometrisch verwertbare Gröfsen ergibt, die sich verbinden lassen zu Chlornatrium, Chlorkalium, Chlormagnesium, schwefelsaurem Kalk und schwefelsaurer Magnesia. Es scheint mir nun bedeutend zweckmäßiger und übersichtlicher zu seyn, wenn man bei Aufstellung von mittleren Zusammensetzungen gewisser Meeres-theile nicht die Mittelwerthe der direct durch die Analyse gefundenen Stoffe zieht, wie Forchhammer<sup>1)</sup> und H. Struve<sup>2)</sup> gethan haben, sondern wenn man die Mittelwerthe aus den Chlormetallen und schwefelsauren Salzen zieht, wie ich es in der folgenden Uebersicht gethan habe. Zunächst gebe ich eine Uebersicht aller bis jetzt bekannt gewordenen Analysen nach ihrer chemischen Zusammensetzung pro Mille.

1) *Philos. Magaz.* Vol. 25, p. 152 Februar 1863. — Chemisches Centralblatt 1863, S. 722.

2) A. a. O.

## A. Die westliche Extremität.

Aus den oben<sup>1)</sup> angegebenen Gründen konnten für diese Gegend der Ostsee die Berechnungen nicht ausgeführt werden.

## B. Das Große Becken.

Ort	Analytiker	Chemische Verbindungen	Quantität p. m.
Zwischen Hammerhus auf Bornholm und Sandhammer auf Schonen	Forchhammer <sup>2)</sup>	Na Cl	5,208679
		K Cl	0,113377
		Mg Cl	0,548714
		Ca S	0,272038
		Mg S	0,469167
Bei Nyköping in Schweden	Struve <sup>3)</sup>	Na Cl	4,832786
		K Cl	0,197998
		Mg Cl	0,613996
		Ca S	0,389246
		Mg S	0,245025
Karlskrona an der Südspitze von Schweden	H. Struve <sup>4)</sup>	Na Cl	7,160373
		K Cl	0,941269
		Mg Cl	0,836433
		Ca S	0,414120
		Mg S	0,528853
Zwischen Oeland und Gothland	Forchhammer <sup>5)</sup>	Na Cl	5,009247
		K Cl	0,105899
		Mg Cl	0,627641
		Ca S	0,140182
		Mg S	0,489900
Aus dem Großen Becken, westlich von Oesel und den Filsands-Inseln	Göbel jun. <sup>6)</sup>	Na Cl	5,234100
		K Cl	0,115900
		Mg Cl	0,800200
		Ca S	0,402000
		Mg S	0,283200

1) S. 6.

2) *Oversigt over det Vidensk. Selsk. Forhandl.* 1858, p. 62. — Struve, a. a. O., S. 7.

3) A. a. O.

4) A. a. O.

5) A. a. O.

6) *Melanges biologiques* T. III, p. 650.

Ort	Analytiker	Chemische Verbindungen	Quantität p. m.
Zwischen Oesel und Dalgö, südlich von Dagerort	Göbel jun. <sup>1)</sup>	Na Cl	5,491200
		K Cl	0,133700
		Mg Cl	0,781700
		Ca S	0,328200
		Mg S	0,387300
Vor dem Eingange in den Finnischen Meerbusen, NW. von Dagerort	Forchhammer <sup>2)</sup>	Na Cl	4,680068
		K Cl	0,095543
		Mg Cl	0,362041
		Ca S	0,313178
		Mg S	0,345568
Nervö und Seskär	Forchhammer <sup>3)</sup>	Na Cl	1,970856
		K Cl	0,068798
		Mg Cl	0,485262
		Ca S	0,165623
		Mg S	—
Åbo, Nystad	H. Struve <sup>4)</sup>	Na Cl	3,077136
		K Cl	0,233178
		Mg Cl	0,843368
		Ca S	0,218210
		Mg S	—

## C. Rigascher Meerbusen.

Bei Pernau	Göbel sen. <sup>5)</sup>	Na Cl	4,464300
		K Cl	0,082200
		Mg Cl	0,501100
		Ca S	0,350900
		Mg S	0,239400

1) Ebendasselbst.

2) A. a. O.

3) Ebendasselbst.

4) A. a. O.

5) Das Seebad bei Pernau an der Ostsee; von Dr. C. C. T. F. Goebel S. 56. — Struve, a. a. O. — Hr. von Baer führt Pernau beim Großen Becken an, was nur auf einem Versehen beruhen kann.

Ort	Analytiker	Chemische Ver- bindungen	Quantität p. m.
Bei Dubbeln zwi- schen Riga und Mitau am Strande	Seetzen <sup>1)</sup>	Na Cl	3,897494
		K Cl	0,062944
		Mg Cl	0,544642
		Ca S	0,219538
		Mg S	0,141555
Kaugern und Karlsbad	Göbel jun. <sup>2)</sup>	Na Cl	4,464300
		K Cl	0,082200
		Mg Cl	0,501100
		Ca S	0,350900
		Mg S	0,239400
D. Finnischer Meerbusen.			
Hapsal in Ehistland	Göbel jun. <sup>3)</sup>	Na Cl	4,377100
		K Cl	0,076700
		Mg Cl	0,723900
		Ca S	0,280600
		Mg S	0,318600
Bar-Sund an der Finnischen Küste westlich von Hel- singfors	H. Struve <sup>4)</sup>	Na Cl	4,652727
		K Cl	0,168512
		Mg Cl	0,603027
		Ca S	0,301305
		Mg S	0,219084
Reval	Göbel sen. <sup>5)</sup>	Na Cl	4,286322
		K Cl	0,058088
		Mg Cl	0,381871
		Ca S	0,551817
		Mg S	—
Hogland	Forch- hammer <sup>6)</sup>	Na Cl	3,293354
		K Cl	0,061982
		Mg Cl	0,388424
		Ca S	0,031804
		Mg S	0,308463

1) Göbel, Das Seebad bei Pernau, S. 56.

2) A. a. O.

3) Ebendasselbst.

4) A. a. O. S. 7.

5) A. a. O.

6) A. a. O.

Ort	Analytiker	Chemische Ver- bindungen	Quantität p. m.
Chudleigh 30' von der Küste	Schmidt <sup>1)</sup>	Na Cl	2,799517
		K Cl	0,073021
		Mg Cl	0,319414
		Ca S	0,218326
		Mg S	0,172575
Chudleigh 80' von der Küste	Schmidt <sup>2)</sup>	Na Cl	3,124115
		K Cl	0,091181
		Mg Cl	0,326748
		Ca S	0,173514
		Mg S	0,236049
E. Bottnischer Meerbusen.			
Kristinestad	Struve <sup>3)</sup>	Na Cl	4,207356
		K Cl	0,346052
		Mg Cl	0,357486
		Ca S	0,300470
		Mg S	0,225729
Südlich von Wasa, Gåshällan	Struve <sup>4)</sup>	Na Cl	4,138418
		K Cl	0,063886
		Mg Cl	0,377308
		Ca S	0,254307
		Mg S	0,272233
Brähestad	Struve <sup>5)</sup>	Na Cl	2,486835
		K Cl	0,222523
		Mg Cl	0,343999
		Ca S	0,296623
		Mg S	0,089706
Uleåborg	Struve <sup>6)</sup>	Na Cl	2,630910
		K Cl	0,087947
		Mg Cl	0,283489
		Ca S	0,195835
		Mg S	0,205059

1) Archiv f. die Naturkunde Liv-, Ehst- und Kurlands I. Ser., Bd. I, S. 107.

2) Ebendasselbst.

3) A. a. O.

4) A. a. O.

5) Ebendasselbst.

6) Ebendasselbst.

Berechnen wir jetzt aus den vorliegenden Zahlenwerthen die mittlere Zusammensetzung des Wassers jeder Gegend der Ostsee, so erhalten wir die folgende Uebersicht:

Gegend der Ostsee	Na Cl	K Cl	Mg Cl	Ca <sup>...</sup> S <sup>...</sup>	Mg <sup>...</sup> S <sup>...</sup>
Großes Becken	4,740494	0,222851	0,655483	0,293644	0,392716
Rigascher Meerbusen	4,285612	0,067138	0,438003	0,398124	0,127351
Finnischer Meerbusen	3,755522	0,088247	0,392716	0,259561	0,209128
Bottnischer Meerbusen	3,370879	0,180102	0,340570	0,261808	0,198181

Aus dieser Uebersicht ergeben sich folgende Sätze:

1. Chlornatrium findet sich im Großen Becken am meisten, nächstdem im Rigaschen Meerbusen und am wenigsten im Bottnischen Meerbusen.

2. Chlorkalium ist am meisten im Großen Becken, nächstdem im Bottnischen Meerbusen und am wenigsten im Rigaschen Meerbusen enthalten.

3. Chlormagnesium ist am meisten enthalten im Großen Becken, nächstdem im Rigaschen Meerbusen, am wenigsten im Bottnischen Meerbusen.

4. Schwefelsaure Kalkerde findet sich am meisten im Rigaschen Meerbusen, nächstdem im Großen Becken, und am wenigsten im Finnischen Meerbusen.

5. Schwefelsaure Magnesia findet sich am meisten im Großen Becken, nächstdem im Finnischen Meerbusen, am wenigsten im Rigaschen Meerbusen.

Um das Verhältniß der einzelnen Salze in den verschiedenen Gegenden der Ostsee zu einander übersichtlich festzustellen, wurde die Menge des Chlorkaliums gleich 1 angenommen, und die Quantitäten der übrigen Salze verhältnißmäßig berechnet. Es schien mir diese Art der Berechnung zweckmäßiger zu seyn, als die von Forchhammer<sup>1)</sup> vorgeschlagene, in welcher der Gehalt an Chlor gleich 100 angesetzt wurde, weil wir hier kleinere und demnach übersichtlichere Verhältniszahlen erhalten. Es ergiebt sich folgende Uebersicht:

1) *Phil. Mag.* Vol. 25, p. 152, Febr. 1863. — Chemisches Centralblatt 1863, S. 722.

Gegend der Ostsee	Na Cl	K Cl	Mg Cl	Ca S	Mg S
Großes Becken	21,27	1,00	2,94	1,31	1,76
Rigascher Meerbusen	63,83	1,00	6,52	5,92	1,89
Finnischer Meerbusen	42,55	1,00	4,45	2,94	2,36
Bottnischer Meerbusen	18,71	1,00	1,89	1,45	1,10

Bezeichnen wir die in der oben auf 6 Decimalstellen berechneten Tabelle angegebenen Zahlen, welche zeigen, wie viel von jedem Salze und Chlormetalle in dem Meerwasser durch directe Bestimmung gefunden wurde, als den *absoluten* Gehalt des Meerwassers an den betreffenden Salzen oder Chlormetallen, und die in vorliegender Tabelle berechneten Zahlen, welche das Verhältniß der Salze unter einander angiebt, wenn der Gehalt an Chlorkalium = 1. ist, als den *relativen* Salzgehalt, so werden wir in der Ostsee für letztere folgende Resultate erhalten;

1. Den größten relativen Gehalt an Chlorkalium hat der Rigasche Meerbusen, nächstdem der Finnische, den geringsten Gehalt der Bottnische Meerbusen.

2. Chlorkalium ist als constant = 1 angenommen.

3. Den größten relativen Gehalt an Chlormagnesium hat der Rigasche, nächstdem der Finnische Meerbusen, den geringsten Gehalt der Bottnische Meerbusen.

4. Den relativ größten Gehalt an schwefelsaurem Kalk hat der Rigasche Meerbusen, nächstdem der Finnische und am wenigsten der Bottnische Meerbusen.

5. Den größten relativen Gehalt an schwefelsaurer Magnesia hat der Finnische-, nächstdem der Rigasche und den geringsten der Bottnische Meerbusen.

6. Wenn wir für die verschiedenen Gegenden der Ostsee die schwefelsauren Salze und Chlormetalle nach der Menge ihres Vorkommens in der Art ordnen, daß wir mit dem Salz beginnen, daß in relativ größter Menge vorhanden ist, und mit dem endigen, was in der relativen Menge sich vorfindet, so erhalten wir folgende Uebersicht:

**A. Großes Becken.****B. Rigascher Meerbusen.****C. Finnischer Meerbusen.****D. Bottnischer Meerbusen.**

Hieraus folgt wiederum, daß die Reihenfolge der schwefelsauren Salze und Chlormetall in Bezug auf ihre relativen Quantitäten bei den nördlichen Eingängen von Baer's<sup>1)</sup> eine gleichartige ist, im Gegensatz zu dem Großen Becken. Ueberhaupt aber ist der Unterschied ein sehr geringer, da nämlich nur  $\text{Ca S}$  und  $\text{Mg S}$  ihren Platz vertauschen, wäh-

1) A. a. O.



rend die übrigen Bestandtheile die gleiche Reihenfolge beobachten.

Schließlich ersehen wir aus der vorliegenden Untersuchung, daß die chemische Zusammensetzung des Wassers der Ostsee eine ziemlich constante ist, und indem wir auf die geringen quantitativen Variationen dieser Zusammensetzung achten, können wir im Allgemeinen dem Ausspruch des berühmten Hydrographen Maury <sup>1)</sup> beistimmen, wenn er sagt: »Die Bestandtheile des Seewassers sind so constant in ihren Verhältnissen, wie die der Atmosphäre«.

## VI. *Untersuchungen über die Niveauverschiedenheit des Wasserspiegels der Ostsee; von Dr. Arthur Ferdinand Baron Saks* <sup>2)</sup>).

Die Resultate meiner früheren Untersuchungen über denselben Gegenstand <sup>3)</sup> habe ich bereits in diesen Annalen <sup>4)</sup> veröffentlicht. Meine letzte Arbeit behandelt die von Hrn. Theophil von Poll an der Nordküste der Insel Oesell bei dem Gute Rannaküll unter 22° 52' östl. L. von Greenwich und 58° 37' nördl. Br. angestellten Beobachtungen, welche vom 19. Juni bis zum 7. August 1864 ausgeführt wurden. Es ergaben sich hierbei folgende Resultate:

1) Die physische Geographie des Meeres, von M. F. Maury. Deutsch von Dr. C. Böttger S 142.

2) Auszug aus dem *Bulletin de l'Acad. Imp. des sc. de St. Petersbourg* T. VIII, p. 435 — 465 und *Mélanges phys. et chim.* T. VI, p. 274 bis 318.

3) *Bull. de l'Acad. Imp. des sc. de St. Petersbourg* T. VI, p. 257 bis 298 und *Mélanges phys. et chim.* T. V p. 543 — 598, sowie *Bull.* T. VIII. p. 65 — 81 und *Mélanges ch. et ph.* T. VI, p. 135 — 158.

4) *Pogg. Ann.* Bd. CXX, S. 646 — 649 und Bd. CXXVI, S 178 — 180.

1. Beziehungen zwischen dem Wasserstande und der Zeit.

1. Der mittlere Wasserstand aus allen 235 Messungen als arithmetisches Mittel ausgedrückt, ergab 2' 6" 2",16 engl. Wasserhöhe.

2. In den verschiedenen Tageszeiten war die mittlere Wasserhöhe die folgende:

9 <sup>h</sup> Morgens	2' 5" 2,52"
2 <sup>h</sup> Nachm.	2' 6" 8,28"
7 <sup>h</sup> Abends	2' 5" 1,20"

3. Die Differenzen zwischen dem Mittelwerthe der zu verschiedenen Tageszeiten beobachteten Wasserstände und dem Normalwasserstande sind:

9 <sup>h</sup>	— 0,97"
2 <sup>h</sup>	+ 0,51"
7 <sup>h</sup>	— 1,08"

Hieraus ergibt sich, daß beim Fallen des Wassers die Differenz zwischen dem Normalwasserstande größer als beim Steigen ist.

4. Im Mittel hat das Wasser im August am höchsten und im Juni am niedrigsten gestanden.

5. Die tägliche Schwankung ist im Juni am größten, im August am geringsten.

6. Im Mittel findet täglich von 9<sup>h</sup> Morgens bis 7<sup>h</sup> Abends ein Fallen des Wassers statt.

7. Die größte mittlere Wasserhöhe wurde um 2<sup>h</sup> im August und die unbedeutendste um 7<sup>h</sup> im September beobachtet.

8. Vorherrschend wurde das Niedrigwasser beobachtet.

9. Als Maximum aller Beobachtungen ergab sich am 18. August 7<sup>h</sup> Ab. 4' 6" 10,8".

10. Als Minimum aus allen Beobachtungen ergab sich am 24. Juni 7<sup>h</sup> Ab. 1' 5" 10,8".

11. Die Differenzen zwischen dem Normalwasserstande und dem Minimum und Maximum des Wasserstandes sind:

Maximum	+ 24,8" = 2' 0" 9,6"
Minimum	— 12,2" = 1' 0" 2,4"

12. Die Maximaldifferenz, durch welche die größte Schwankung in der Wasserhöhe ausgedrückt wird, ergab:  
3' 1" 0".

## II. Beziehungen zwischen Wasserstand, Windrichtung und Windstärke.

1. Die mittleren Abstände der positiven und negativen Schwankungen sind beinahe gleich weit von dem Normalwasserstande entfernt, indem ihre Differenz nur 4,8" beträgt.

2. Es wurde beobachtet:

Normalwasser bei N. und W.

Hochwasser " NW.

Niedrigwasser " SW., S., SO., O. und NO.

3. Die bedeutendste mittlere Höhe des Wassers tritt ein bei NW., der tiefste mittlere Wasserstand bei SO.

4. Zwischen 2<sup>h</sup> und 7<sup>h</sup> finden die stärksten, und zwischen 9<sup>h</sup> und 2<sup>h</sup> die schwächsten Schwankungen statt.

5. Das mittlere Maximum wurde beobachtet bei NW. zwischen 2<sup>h</sup> und 7<sup>h</sup> = 7,5".

6. Das mittlere Minimum der Schwankungen wurde beobachtet bei N. und SW., zwischen 9<sup>h</sup> und 2<sup>h</sup> = 0,0".

7. Verhältnismäßig wurden die meisten Normalwasserbeobachtungen beim SW. gemacht, die wenigsten beim N., S., O. und NO., nämlich gar keine.

8. Verhältnismäßig wurden die meisten Niedrigwasserbeobachtungen angestellt beim SO., die wenigsten beim SO.

9. Verhältnismäßig wurden die meisten Niedrigwasserbeobachtungen angestellt beim SO., die wenigsten beim SW.

10. Die Windstärke wurde, wie folgt beobachtet. Es wurden 4 Grade der Windstärke angenommen, welche durch die Zahlen 1, 2, 3 und 4 ausgedrückt wurden; es wurden die 4 Grade so bestimmt:

1) Ein ganz leiser Wind, bei dem die Entfernung von dem tiefsten Punkte des Wellenthalles bis zum Wellenkamme noch kaum 2" misst.

- 2) Wenn sich schon wirkliche Wellen bilden.
- 3) Wenn der obere Wellenkamm mit weißem Schaum bedeckt ist, aber die Windmühlen noch arbeiten können.
- 4) Wenn die Windmühlen, durch die Stärke des Windes verhindert, nicht mehr arbeiten können.

11. Durchschnittlich zeigte sich bei der Windstärke 4 der höchste, und bei der Windstärke 2 der niedrigste Wasserstand.

12. Die Extreme des Steigens des Wassers sind die Folge heftiger Stürme aus Gegenden, wo überhaupt eine Erhöhung des Wassers erfolgt.

13. Bei anhaltendem N-Wind, bei gleichbleibender Windstärke tritt durchschnittlich . . . . . + 0,4" ein

Bei anhaltendem N-Wind, bei zunehmender Windstärke tritt durchschnittlich . . . . . + 1,3" ein

Bei anhaltendem N-Wind, bei abnehmender Windstärke tritt durchschnittlich . . . . . - 1,3" ein

Bei anhaltendem N-Wind tritt durchschnittlich . . . . . + 0,1" ein

Bei anhaltendem NW.-Wind, bei gleichbleibender Windstärke tritt durchschnittlich . . . . . - 1,0" ein

Bei anhaltendem NW.-Wind, bei zunehmender Windstärke tritt durchschnittlich . . . . . + 0,6" ein

Bei anhaltendem NW.-Wind, bei abnehmender Windstärke tritt durchschnittlich . . . . . - 0,9" ein

Bei anhaltendem NW.-Wind, tritt durchschnittlich . . . . . - 0,4" ein

Bei anhaltendem W.-Wind, bei gleichbleibender Windstärke tritt durchschnittlich . . . . . - 0,1" ein

Bei anhaltendem W.-Wind, bei zunehmender Windstärke tritt durchschnittlich . . . . . - 0,4" ein

Bei anhaltendem W.-Wind, bei abnehmender Windstärke tritt durchschnittlich . . . . . + 0,8" ein

Bei anhaltendem W.-Wind tritt durchschnittlich . . . . . + 0,1" ein

Bei anhaltendem SW.-Wind, bei gleichbleibender Windstärke tritt durchschnittlich . . .  $+0,2''$  ein.

Bei anhaltendem SW.-Wind, bei abnehmender Windstärke tritt durchschnittlich . . .  $-1,4''$  ein.

Bei anhaltendem SW.-Wind tritt durchschnittlich . . .  $-0,6''$  ein.

Bei anhaltendem S.-Wind, bei gleichbleibender Windstärke tritt durchschnittlich . . .  $-2,3''$  ein.

Bei anhaltendem S.-Wind, bei zunehmender Windstärke tritt durchschnittlich . . .  $+0,9''$  ein.

Bei anhaltendem S.-Wind tritt durchschnittlich . . .  $-0,7''$  ein.

Bei anhaltendem SO.-Wind, bei gleichbleibender Windstärke tritt durchschnittlich . . .  $+1,7''$  ein.

Bei anhaltendem SO.-Wind tritt durchschnittlich . . .  $+1,7''$  ein.

Bei anhaltendem O.-Wind, bei gleichbleibender Windstärke tritt durchschnittlich . . .  $+0,8''$  ein.

Bei anhaltendem O.-Wind, bei zunehmender Windstärke tritt durchschnittlich . . .  $-0,4''$  ein.

Bei anhaltendem O.-Wind tritt durchschnittlich . . .  $+0,2''$  ein.

Bei anhaltendem NO.-Wind, bei gleichbleibender Windstärke tritt durchschnittlich . . .  $\pm 0,0''$  ein.

Bei anhaltendem NO.-Wind, bei zunehmender Windstärke tritt durchschnittlich . . .  $-1,5''$  ein.

Bei anhaltendem NO.-Wind, bei abnehmender Windstärke tritt durchschnittlich . . .  $+0,3''$  ein.

Bei anhaltendem NO.-Wind tritt durchschnittlich . . .  $-0,4''$  ein.

14. Bei anhaltendem N., SO. und O. erfolgt ein Steigen des Wassers.

15. Bei anhaltendem NW., SW., S. und NO. tritt ein Fallen des Wassers ein.

16. Fallen des Wassers tritt ein, wenn:

NW. auf NO. folgt

SO. auf NW. folgt

W. „ NW. „

SO. „ SW. „

SW. „ NW. „

O. „ N. „

O. „ SW. „

NO. „ O. „

S. „ N. „

17. Stillstand des Wassers wird beobachtet, wenn:

N auf NW. folgt.

18. Steigen des Wassers erfolgt, wenn:

NW. auf SW. folgt

SW. auf SO. folgt

NW. „ S. „

S. „ SO. „

NW. „ SO. „

S. „ O. „

W. „ S. „

O. „ SW. „

W. „ O. „

NO. „ S. „

SW. „ S. „

NO. „ SO. „

19. Bezeichnen wir jede Beobachtung mit  $a$ , und drücken wir die höheren Grade der Windstärke dadurch aus, daß wir die in den Beobachtungen für die Windstärke angegebenen Zahlen von  $a$  setzen. Bei dem Wasserstande setzen wir die für jeden Wind, für jede Windstärke berechneten Mittelwerthe unter die entsprechende Beobachtung ebenfalls in Form einer Reihe, deren einzelne Glieder wir mit dem Zeichen  $+$  verbinden, während das zur Zahl in Bezug auf den Normalwasserstand stehende Zeichen eingeklammert und hinter die Zahl mit  $a$  versehen gesetzt wird.

$$\text{N.-Wind: } \left\{ \frac{2a + 3a + 4a}{(-1,0a) + (+0,4a) + (+1,9a)} \right\}$$

$$\text{NW.-Wind: } \left\{ \frac{a + 2a + 3a + 4a}{(-2,8a) + (-1,1a) + (-0,2a) + (+1,0a)} \right\}$$

$$\text{W.-Wind: } \left\{ \frac{2a + 3a}{(-0,3a) + (\pm 0,0a)} \right\}$$

$$\text{SW.-Wind: } \left\{ \frac{a + 2a + 3a + 4a}{(-0,3a) + (-0,2a) + (+0,7a) + (+0,6a)} \right\}$$

Hieraus folgt eine mit der Windstärke gleichmäßige Zunahme der Wasserhöhe.

Auhaltender S. ist nur beim Stärkegrade 2 beobachtet.

$$\text{SO.-Wind: } \left\{ \frac{2a + 3a}{(+0,7a) + (+2,8a)} \right.$$

O.-Wind ist nur bei der Windstärke 1 beobachtet worden.

$$\text{NO.-Wind: } \left\{ \frac{2a + 3a}{(-0,1a) - (\pm 0,0a)} \right.$$

Aus diesen Berechnungen geht hervor, daß bei der Steigerung der Windstärke zugleich eine Steigerung der Wasserhöhe unabhängig von der Windrichtung erfolgt.

19. Werden die Bezeichnungen für die Windstärke beibehalten und werden bei den Wasserbeobachtungen die Differenzen zwischen den auf einander folgenden Angaben gezogen, so werden wir die Quantität der Wassersteigung bei den verschiedenen Winden, durch die folgenden Formeln ausgedrückt, wie folgt erhalten:

$$\begin{array}{ll} \text{N.-Wind} & \left\{ \underbrace{2a + 3a}_{1,4''} + \underbrace{4a}_{1,5''} \right. \\ \text{NW.-Wind} & \left\{ \underbrace{a + 2a}_{1,7''} + \underbrace{3a + 4a}_{0,9''} + \underbrace{1,2''} \right. \\ \text{W.-Wind} & \left\{ \underbrace{2a + 3a}_{0,3''} \right. \\ \text{SW.-Wind} & \left\{ \underbrace{a + 2a}_{0,1''} + \underbrace{3a + 2a}_{0,9''} + \underbrace{1,3''} \right. \\ \text{SO.-Wind} & \left\{ \underbrace{2a + 3a}_{2,1''} \right. \\ \text{NO.-Wind} & \left\{ \underbrace{2a + 3a}_{0,1''} \right. \end{array}$$

20. Wird bei jedem Winde die Summe der Differenzen durch die Anzahl der Differenzen dividirt, so erhalten wir für jeden Wind eine mittlere Differenz, die uns das Maafs der Steigerungskraft jedes Windes giebt. Wir erhalten so für unsern Fall folgende mittlere Differenzen:

$$\begin{array}{ll} \text{N.} & 1,4'' \\ \text{NW.} & 1,2'' \\ \text{W.} & 0,3'' \\ \text{SW.} & 0,7'' \\ \text{W.} & 2,1'' \\ \text{NO.} & 0,1'' \end{array}$$

Hiernach kommen wir zu dem Resultate, daß die Stärke des Steigens des Wassers bei den verschiedenen Winden in dem vorliegenden Falle in folgender Reihenfolge der-

selben erfolgt, indem wir mit dem Winde beginnen, bei welchem das Steigen am stärksten ist, und mit dem Winde schließen, bei dem es am schwächsten ist:

SO.

N.

NW.

SW.

W.

NO.

S- und O-Wind mußten wegen Mangels an Beobachtungsmaterial unberücksichtigt bleiben.

### III. Beziehungen zwischen dem Wasserstande und dem Regen.

1. Wenn vor der Beobachtung Regen fiel, so war der mittlere Wasserstand 32,6", also die Differenz zwischen dem Normalwasser  $\mp 2,5''$ .

2. Wenn während der Beobachtung Regen fiel, so war der mittlere Wasserstand 36,4", also die Differenz zwischen dem Normalwasser  $+ 6,3''$ .

3. Wenn nach der Beobachtung Regen fiel, so war der mittlere Wasserstand 27,0", also die Differenz mit dem Normalwasser  $- 3,1''$ .

4. Der Regen, welcher vor oder während einer Beobachtung eintritt, verursacht ein Steigen des Meeresniveaus, während vor dem Regen das Meer fällt.

### IV. Beziehungen zwischen dem Wasserstande und Gewitter.

#### a. Beobachtungen beim Gewitter ohne Regen.

1. Vor der Beobachtung Gewitter, so ist der Wasserstand 26,0", also die Differenz zwischen dem Normalwasser  $- 4,1''$ .

2. Während der Beobachtung Gewitter, so ist der Wasserstand 24,1", also die Differenz zwischen dem Normalwasser  $- 6,0''$ .

3. Nach der Beobachtung Gewitter, so ist der Wasserstand 31,0", also die Differenz zwischen dem Normalwasser  $+ 0,9''$ .



b. Beobachtungen beim Gewitter mit Regen.

4. Vor der Beobachtung Gewitter, so ist im Mittel der Wasserstand 36,1", also die Differenz zwischen dem Normalwasser + 6,0".

5. Während der Beobachtung Gewitter, so ist im Mittel der Wasserstand 28,9", also die Differenz zwischen dem Normalwasser — 1,2".

6. Nach der Beobachtung Gewitter, so ist im Mittel der Wasserstand 36,0", also die Differenz zwischen dem Normalwasser + 5,9".

7. Als Resultat aus diesen Berechnungen scheint sich wohl zu ergeben, daß das Gewitter keinen Einfluß auf den Wasserstand ausübt, sondern nur der dasselbe gewöhnlich begleitende Regen und Wind.

## VII. *Ueber den Wassergehalt durchnäfster Erdmassen; von F. C. Henrici.*

Durch eine längere Beschäftigung mit physikalischen Bodenuntersuchungen bin ich zu einigen Ergebnissen gelangt; welche mir ein allgemeines physikalisches Interesse zu besitzen scheinen. Es handelte sich unter andern darum, eine leichte und brauchbare Methode auszumitteln zur Bestimmung der Wassermenge, welche ein gegebener vollständig durchnäfster Boden zurückzuhalten vermag. Die zu diesem Zweck ausgeführten Versuche zeigten nun sehr bald, daß die fragliche Aufgabe allgemein genommen eine unbestimmte ist; der Boden, ein aus verschiedenen körnigen und unfühlbaren Theilchen bestehendes erdiges Gemenge, vermag je nach den Umständen sehr verschiedene Wassermengen aufzunehmen und zurückzuhalten. Es verhält sich damit ebenso, wie wenn man Getreide (Sand usw.) in ein Hohlmaafs schüttet; geschieht dieses sehr behutsam bis zur Ausfüllung

des Maafses, so reicht eine leichte Erschütterung desselben hin, das Getreide zum Sinken zu bringen; es entweicht Luft aus demselben und es füllt das Maafs nicht mehr aus, es verdichtet sich. Der Luftinhalt des Getreides kann durch fortgesetzte Erschütterungen noch weiter vermindert werden. Ebenso läßt eine im gelockerten Zustande behutsam durchnäßte Erde bei einer leichten Erschütterung des umschließenden Gefäßes einen mehr oder minder großen Theil des aufgenommenen und zurückgehaltenen Wassers fahren. Man hat also den Versuch so lange fortzusetzen, bis die Erschütterungen nicht mehr wirken, wo denn die Verdichtung der Erde (das Zusammenrücken ihrer Theilchen) das den Umständen entsprechende Maximum erreicht hat.

Meine Versuche wurden unter andern mit einem Glas-cylinder von 20<sup>mm</sup> innerem Durchmesser ausgeführt, welcher der Länge nach in Kubikcentimeter getheilt ist. Zuerst wurde eine gewisse Menge Wasser, etwa 30<sup>cc</sup>, eingeschüttet und dann von der getrockneten Erde eine beliebige Menge zugesetzt, am liebsten im krümligen Zustande, um eine Trennung von Thon und Sand beim Niederfallen der Erde zu verhüten. Stieg das Wasser dadurch auf z. B. 40<sup>cc</sup>, so betrug das Erdvolum 10<sup>cc</sup>. Die Erde füllt nun im durchnäßigsten Zustande einen gewissen Raum aus z. B. 20<sup>cc</sup>; sie hält in diesem Zustande das aufgenommene Wasser so fest, daß sie nichts davon fahren läßt, wenn man das überstehende Wasser behutsam abgießt, was also unnöthig ist. Aber eine darauf vorgenommene Erschütterung des Glas-cylinders bewirkt sofort ein Sinken der Erde und ein Austreten von Wasser und auch von Luftbläschen aus derselben, obgleich bei ihrem Niederfallen schon viel Luft ausgetreten war. Um immer gleiche und hinreichend kräftige Erschütterungen hervorzubringen, stöße ich den Glas-cylinder mit seinem Boden auf ein flaches oben etwas gewölbtes Stück von hartem Holze oft wiederholend auf. Eine in solcher Weise mit einem Flußsande aus der Rubine ausgeführte Versuchsreihe ergab z. B. folgendes:

ohne Stossen	bei fortgesetztem Stossen			
Wasser	30	—	—	—
Wasser und Erde	40	—	—	—
Erde $e$	10	—	—	—
Durchnäßte Erde $e + w$	20,5	16	15,7	15
Darin Wasser $w$	10,5	6	5,7	5
rel. Wassergehalt ders. $\frac{w}{e}$	1,05	0,60	0,57	0,50

Die Wirkung der fortgesetzten Erschütterungen tritt hier deutlich hervor; das Volum der durchnäßten Erde betrug in den aufeinander folgenden Versuchen,  $20,5^{\text{cc}} = 1$  gesetzt, 0,80 0,77 0,73, woraus schliesslich eine Raumverminderung derselben von 0,27 sich ergibt. Es folgt daraus, daß beim Einschütten lockerer Erde in Wasser ein labiles Gleichgewicht sich einstellt, welches durch die geringste Erschütterung gestört wird und einer grösseren Verdichtung der Erde, einem Zusammenrücken ihrer Theilchen weicht. Dasselbe ist, wie die Erscheinung beim Getreide zeigt, mit Luft der Fall, und wird sich ereignen, wenn irgend eine lockere Masse behutsam in ein Gefäß geschüttet wird, welches Luft oder eine tropfbare Flüssigkeit enthält. Die durch Erschütterungen zu bewirkende allmählig zunehmende Verdichtung der durchnäßten Erde nähert sich offenbar einer gewissen Gränze; die Erscheinungen lassen also ein Maximum und ein Minimum des Wassergehalts erkennen, deren genauere Bestimmung durch Versuche sehr erwünscht wäre, aber nicht zu erreichen ist, weil einerseits beim Maximum die völlige Austreibung der in der Erde noch befindlichen Luft nur durch Erschütterung der Masse bewirkt werden kann, andererseits das Maximum in jedem besonderen Falle von der Stärke der Erschütterungen abhängt, das erreichte Minimum also immer nur ein *relatives* ist. Aehnlich den Erschütterungen, aber wohl nicht so gleichmässig wirken kräftige Drucke; die Wirkung der Ziegelpressen ist bekannt.

Meine Versuche haben weiter ergeben, daß die fragliche Verdichtung der durchnäßten Erde durch Erschütterungen

in beträchtlichem Maasse von ihrer Höhe im Mefscylinder, d. h. von dem Druck der Erde auf sich selbst abhängt. Versuche mit dem Ruhmesande lieferten folgende Ergebnisse bei fortgesetzten Erschütterungen:

Wasser	30	—	—	—	—
Wasser und Erde	40	50	55	60	65
Erde $e$	10	20	25	30	35
$e + w$	15	29,5	36	42,5	48,5
$w$	5	9,5	11	12,5	13,5
$\frac{w}{e}$	0,50	0,48	0,44	0,42	0,39
$\frac{e + w}{e}$	1	0,98	0,96	0,95	0,93

Die unterste Reihe stellt die Raumverminderung der durchnäfsten Erde dar, welche bei einer Zunahme ihrer Höhe im Mefscylinder von 15<sup>cc</sup> auf 48,5<sup>cc</sup> (in Längenmaafs von 51<sup>mm</sup> auf 165<sup>mm</sup>) stattgefunden hat. Diese Zunahme der Verdichtung ist ohne Zweifel von der ganzen Beschaffenheit des Erdgemenges in hohem Grade abhängig; bei sehr sandigen Gemengen z. B. ist das Zusammenrücken der Theilchen geringer als bei thonreicheren, noch geringer bei blofsem Sande. Dafs dasselbe aber überhaupt bei allen lockeren Massen, auch bei ganz homogenen, unter den in Rede stehenden Umständen stattfinden müsse, ist einleuchtend.

Ich habe in der angegebenen Weise verschiedene Erdgemenge (Ackererden) untersucht; bei allen waren die Erscheinungen dem Wesen nach dieselben, so dafs weitere Angabe darüber überflüssig seyn werden. Des Vergleichs wegen will ich nur anführen, das Versuche mit einer stark lehmigen Ackererde für den relativen Wassergehalt  $\frac{w}{e}$  ergaben: ohne Erschütterung 1,32; mit Erschütterung 1,20 1,13 1,10, also mehr als das doppelte der beim Ruhmesande erhaltenen Beträge.

Der ganze Vorgang, welcher die Verdichtung durchnäfster Erdmassen unter der Einwirkung von Erschütterungen zur Folge hat, hängt offenbar wesentlich von zwei Um-

ständen ab, nämlich von der Beweglichkeit sowohl der Erdtheilchen als auch der Flüssigkeitstheilchen. Bei einem Erdgemenge besteht in dieser Beziehung eine große Verschiedenheit je nach der Größe der in demselben enthaltenen Erdtheilchen (von dem Einfluß ihrer materiellen Verschiedenheit, mag hier abgesehen werden); ebenso besteht eine solche Verschiedenheit bei den Theilchen verschiedener Flüssigkeiten, z. B. Wasser und Luft. Die Lufttheilchen sind viel beweglicher als die Wassertheilchen; dagegen haften die letzteren durch Adhäsion viel stärker an von ihnen benetzten Körpern als die Lufttheilchen und sie besitzen eine merkliche Cohäsion. Die Größe der Erdtheilchen wirkt nun in folgender Weise. Wird eine fein zerriebene, mit Luft erfüllte, lockere und trockene Erdmasse mit Wasser in Berührung gebracht, etwa von unten, so drängt das Wasser auch ohne Druck sich zwischen die Erdtheilchen und treibt die Luft aus, und zwar so, daß bei vollständiger Durchnässung (welche übrigens kaum zu erreichen seyn wird) alle Erdtheilchen von Wasser umgeben sind, wobei immer schon ein geringes Sinken der Erde in Folge der Cohäsion des Wassers und seiner Adhäsion zu den Erdtheilchen eintritt. Erschüttert man nun das umschließende Gefäß, so wird das zunächst eingetretene unsichere Gleichgewicht gestört, die schwereren Erdtheilchen rücken zusammen und Wasser tritt aus. Diefes wird bei fortgesetzten Erschütterungen so lange geschehen, als in der durchnäßigsten Erde noch Wasserpartien enthalten sind, deren Cohäsion durch die erschütterten Erdtheilchen aufgehoben werden kann, wobei diese sich immer mehr in solche von Wasser noch erfüllten Zwischenräume eindringen, so lange bis diese dadurch ausgefüllt sind. In einem solchen Zustande von Raumerfüllung wird aber noch so viel Wasser in der Erde vorhanden seyn, als seine Cohäsion und seine Adhäsion zu den Erdtheilchen, soweit diese durch die angewandten Erschütterungen nicht überwunden sind, bedingen. Das relative Maximum der Verdichtung ist erreicht, wenn die Erschütterungen keine Wirkung mehr äußern.

Läfst man die Erschütterungen auf luftgefüllte feinerriehene trockne Erde wirken, so wird dadurch zwar auch das in der lockeren Masse vorhandene unsichere Gleichgewicht gestört; aber die in der Oberflächenschicht vorhandenen staubfeinen Theilchen müssen, da sie einem Luftstoß wegen ihres äußerst geringen Gewichts keinen merklichen Widerstand leisten können, bei jeder Erschütterung, welche ein Sinken der gröberen Erdtheilchen bewirkt, mit der ausströmenden Luft als Staub davon fliegen. Dieß zeigte auch der Versuch mit dem Ruhmesande, dessen längere Fortsetzung an der Oberfläche eine Sandschicht zurückließ.

Auch die allen Landwirthten wohlbekannte Erscheinung, daß die im freien Boden vorhandenen Steine von Zeit zu Zeit an die Oberfläche kommen, ist eine Folge der ungleichen Beweglichkeit der Steine und der feineren Erdtheilchen. Wenn nämlich der lockere Boden vom Regen durchnäßt wird, so senkt sich die feinere Erde mehr als die Steine; jene zieht sich mit dem Wasser hinab, wodurch bei oftmaliger Wiederholung die Steine zuletzt an die Oberfläche kommen. Etwas ähnliches zeigte sich bei dem Versuch mit lockerer trockner Erde; unter der oberflächlichen Sandschicht hatte sich nämlich die nicht als Staub entflozene Erde auch zu einer dünnen Schicht zusammengezogen. Sehr wirksam für das allmähliche Heben der Steine im Boden ist der Frost, welcher den durchnäßigsten Boden mit den darin befindlichen Steinen in die Höhe treibt, beim nachfolgenden Thauwetter aber unter den Steinen länger zurückbleibt als in der feineren Erde daneben, so daß diese zurücksinkt, während die Steine sich noch in der gehobenen Lage befinden, worin sie durch die zusammenrückenden Erdtheilchen erhalten werden; dadurch entsteht eine unebene Bodenoberfläche, welche durch den Regen wieder mehr geebnet wird, so daß die Steine bei mehrmaliger Wiederholung des Vorgangs, allmählig von der sie bedeckenden Erde entblößt werden. Daher sieht man besonders im Frühjahr steinhaltige Bodenlagen oft wie mit Steinen übersät.

Die Erscheinung ist offenbar dem Aufrücken der Steine im Gletschereise sehr ähnlich.

Die im Vorigen mitgetheilten Erfahrungen lassen sich, wie mir scheint, ungezwungen auf die ungeheuren Schlamm-anhäufungen übertragen, welche fast überall den Meeresboden bedecken; sie lassen erkennen, wie die allmälige Verdichtung dieser Massen unter der Einwirkung der Meeresbewegung und kräftiger Erschütterungen von unten, welche wohl fast nirgends gefehlt haben werden, in langen Zeiträumen allmählig zu Stande kommt. Beim Anwachsen solcher Schlammanhäufungen findet eine fortwährende Auspressung von Wasser statt und es ist denkbar, daß die untersten Lagen jener Massen sich bereits in einem verhältnißmäßig trocknen Zustande befinden.

Bezeichnet  $e'$  das Volum der durchnäßten Erde, so ist  $e' = e + W$  und dessen Verhältniß zum Volum der trocknen Erde  $\frac{e'}{e} = 1 + \frac{W}{e}$  d. h. das relative Volum der durchnäßten Erde ist gleich dem um die Einheit vermehrten relativen Wassergehalt.

### VIII. *Zur Theorie einer rotirenden Flüssigkeit, deren Molecüle sich gegenseitig anziehen;* von G. R. Dahlander.

Es dürfte wenige Probleme im Bereiche der rationellen Mechanik geben, welche die Mathematiker mehr beschäftigte, als die Bestimmung der Gleichgewichtsfiguren bei rotirenden homogenen Fluida, deren Partikel sich nach dem gewöhnlichen Attractionsgesetze anziehen.

Seit der merkwürdigen Entdeckung Jacobi's, daß auch das dreiaxige Ellipsoid unter gewissen Umständen eine Gleichgewichtsfigur seyn kann, haben diese Untersuchungen neues Interesse erhalten, und Liouville, Ivory, Meyer,

Plana u. m. a. haben werthvolle Beiträge zur Entwicklung dieses Zweiges der Mechanik geliefert. Indessen hat man, so weit mir bekannt, die Fluida hierbei nur als um eine einzige Axe rotirend in Betracht gezogen, welches freilich auch derjenige Fall ist, der allein zu berücksichtigen ist, wenn es sich um Bestimmung von Formen der Planeten handelt. Nun aber läßt sich doch ein Fluidum als gleichzeitig um zwei oder mehrere Axen rotirend denken. Die Untersuchung von hierbei möglichen Gleichgewichtsfiguren umfaßt, als specieller Fall, das oben erwähnte Problem.

Man denke sich ein dreiaxiges Ellipsoid:

$$x^2 + \frac{y^2}{1 + \lambda^2} + \frac{z^2}{1 + \lambda'^2} = a^2 \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

wo  $a$  die kleinste Halbaxe und  $\lambda, \lambda'$  zwischen 0 und  $+\infty$  variiren können. Nun sey dieses Ellipsoid die Gränzfläche eines homogenen Fluidums, gleichseitig um die drei Hauptaxen rotirend. Bei dieser Rotation ist die Winkelgeschwindigkeit um die  $x$  Axe:  $\omega$ , um die  $y$  Axe:  $\omega'$ , um die  $z$  Axe:  $\omega''$ . Jedes Flüssigkeits-Partikel wird dabei von der Attraction und den drei durch die Rotation entstandenen Centrifugalkräften beeinflusst. Damit Gleichgewicht stattfinde, muß:

$$\begin{aligned} \frac{dp}{\rho} = & - (P - \omega'^2 - \omega''^2) x dx - (Q - \omega^2 - \omega''^2) y dy \\ & - (R - \omega^2 - \omega'^2) z dz \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2) \end{aligned}$$

wo  $p$  der Druck,  $\rho$  die Dichtigkeit und

$$P = p \int_0^1 \frac{u^2 du}{(1 + \lambda^2)^{\frac{1}{2}} (1 + \lambda'^2)^{\frac{1}{2}}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

$$Q = p \int_0^1 \frac{u^2 du}{(1 + \lambda^2)^{\frac{3}{2}} (1 + \lambda'^2 u^2)^{\frac{1}{2}}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

$$R = p \int_0^1 \frac{u^2 du}{(1 + \lambda^2 u^2)^{\frac{1}{2}} (1 + \lambda'^2 u^2)^{\frac{3}{2}}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

$$p = 4\pi\mu\rho (1 + \lambda^2)^{\frac{1}{2}} (1 + \lambda'^2)^{\frac{1}{2}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$



Durch Integration von (2) ergibt sich als Gleichung für die Niveauflächen:

$$(P - \omega'^2 - \omega''^2)x^2 + (Q - \omega^2 - \omega''^2)y^2 + (R - \omega^2 - \omega'^2)z^2 = C \quad (7)$$

Da die freie Fläche auch eine Niveaufläche ist, so erhält man aus den Gleichungen (1) und (7):

$$\frac{Q - \omega^2 - \omega''^2}{P - \omega'^2 - \omega''^2} = \frac{1}{1 + \lambda^2}; \quad \frac{R - \omega^2 - \omega'^2}{P - \omega'^2 - \omega''^2} = \frac{1}{1 + \lambda'^2} \quad (8).$$

Diesen beiden Gleichungen muß genügt werden, wenn das Ellipsoid eine Gleichgewichtsfigur annehmen soll.

Aus der Gleichung (8) erhält man folgende zwei Gleichungen:

$$(1 + \lambda^2) Q - P = \lambda^2 (\omega^2 + \omega''^2) + \omega^2 - \omega'^2,$$

$$(1 + \lambda'^2) R - P = \lambda'^2 (\omega^2 + \omega''^2) + \omega^2 - \omega''^2,$$

welche nach Einführung der Werthe von  $P$ ,  $Q$  und  $R$  und Reduction werden:

$$p \int_0^1 \frac{(1 - u^2) u^2 du}{(1 + \lambda^2 u^2)^{\frac{3}{2}} (1 + \lambda'^2 u^2)^{\frac{1}{2}}} = \omega^2 + \omega''^2 + \frac{\omega^2 - \omega'^2}{\lambda^2} = \alpha \quad (9),$$

$$p \int_0^1 \frac{(1 - u^2) u^2 du}{(1 + \lambda^2 u^2)^{\frac{1}{2}} (1 + \lambda'^2 u^2)^{\frac{3}{2}}} = \omega^2 + \omega'^2 + \frac{\omega^2 - \omega''^2}{\lambda'^2} = \beta \quad (10).$$

Nimmt man in den Gleichungen (9) und (10)  $\omega' = \omega'' = 0$ , so erhält man dadurch, daß die beiden aus diesen Gleichungen erlangten Werthe als einander gleich gesetzt werden:

$$\int_0^1 \frac{\omega^2 (1 - u^2) (1 - \lambda^2 \lambda'^2 u^2) du}{(1 + \lambda^2 u^2)^{\frac{3}{2}} (1 + \lambda'^2 u^2)^{\frac{3}{2}}} = 0,$$

welche die bekannte Bedingungs-Gleichung ist, welche von  $\lambda$  und  $\lambda'$  erfüllt werden muß, wenn das dreiaxige Ellipsoid eine Gleichgewichtsfigur bei der Rotation um eine Axe seyn soll.

Die Gleichungen (9) und (10) bestimmen die Werthe von  $\omega$ ,  $\omega'$  und  $\omega''$ , welche ein gegebenes Ellipsoid zu einer Gleichgewichtsfigur machen können.

Da  $\lambda$  und  $\lambda'$  immer  $\geq 0$ , und  $u$  zwischen den Grenzen 0 und 1 liegen muß, so sieht man, daß die beiden Integrale

aus Elementen zusammengesetzt sind, die immer positiv und endlich ausfallen, mit alleiniger Ausnahme des dem Gränzwerthe  $u = 1$  entsprechenden Elements, dessen Werth 0 ist. Es ergibt sich hieraus, daß die Intégrale stets positiv sind. Da weiter  $p$  zufolge der Gleichung (6) auch positiv ist, so müssen  $\alpha$  und  $\beta$  immer positiv seyn. Durch Elimination von  $\omega''^2$  und  $\omega'^2$  aus den Gleichungen (9) und (10) erhält man:

$$\omega'^2 = \frac{\beta + \frac{\alpha}{\lambda'^2} - \omega^2 \left(1 + \frac{2}{\lambda'^2} + \frac{1}{\lambda^2 \lambda'^2}\right)}{1 - \frac{1}{\lambda^2 \lambda'^2}} \quad . \quad . \quad (11),$$

$$\omega''^2 = \frac{\alpha + \frac{\beta}{\lambda^2} - \omega^2 \left(1 + \frac{2}{\lambda^2} + \frac{1}{\lambda^2 \lambda'^2}\right)}{1 - \frac{1}{\lambda^2 \lambda'^2}} \quad . \quad . \quad (12).$$

Soll Gleichgewicht möglich seyn, so muß man hieraus für gegebene Werthe von  $\lambda$  und  $\lambda'$  positive Werthe von  $\omega$ ,  $\omega'$  und  $\omega''$  erhalten können. Der Nenner in beiden Brüchen:  $1 - \frac{1}{\lambda^2 \lambda'^2}$  ist positiv, wenn  $\lambda^2 \lambda'^2 > 1$ , aber negativ, wenn  $\lambda^2 \lambda'^2 < 1$ . Bei den Zählern sind die ersten Glieder  $\beta + \frac{\alpha}{\lambda'^2}$  und  $\alpha + \frac{\beta}{\lambda^2}$  stets positiv, die letzten Glieder dagegen stets negativ. Doch ist deutlich, daß, wenn diese Glieder bestimmte Werthe, irgend welche, haben, es möglich seyn muß,  $\omega^2$  einen solchen positiven Werth zu geben, daß Zähler und Nenner der beiden Brüche gleiche Zeichen haben und folglich  $\omega'^2$  und  $\omega''^2$  positiv sind.

Man ersieht daraus, daß die Gleichgewichtsbedingungen von einem und demselben Ellipsoide auf unendlich vielfache Weise erfüllt werden können, obwohl für gewisse Werthe von  $\lambda$  und  $\lambda'$  die Winkelgeschwindigkeiten bestimmte Werthe erhalten.

Nimmt man  $\lambda^2 \lambda'^2 - 1 \begin{matrix} > \\ < \end{matrix} 0$ , so muß:

$$\left. \begin{aligned} \omega^2 &\begin{matrix} \leq \\ \geq \end{matrix} \lambda^2 \left( \frac{\alpha + \beta \lambda'^2}{\lambda^2 \lambda'^2 + 2\lambda^2 + 1} \right) \\ \omega^2 &\begin{matrix} \leq \\ \geq \end{matrix} \lambda'^2 \left( \frac{\beta + \alpha \lambda^2}{\lambda^2 \lambda'^2 + 2\lambda'^2 + 1} \right) \end{aligned} \right\} \quad . \quad . \quad (13).$$

Ist  $\lambda^2 \lambda'^2 - 1 > 0$ , so kann man auch  $\omega = 0$  annehmen. Dann findet Rotation um nur zwei gegen einander winkelrechte Axen statt. In diesem Falle wird:

$$\left. \begin{aligned} \omega'^2 &= \lambda^2 \frac{\alpha + \beta \lambda'^2}{\lambda^2 \lambda'^2 - 1} \\ \omega''^2 &= \lambda'^2 \frac{\beta + \alpha \lambda^2}{\lambda^2 \lambda'^2 - 1} \end{aligned} \right\} \dots \dots (14).$$

Man kann auch die Winkelgeschwindigkeit um eine der grösseren Axen  $= 0$  annehmen, und das Gleichgewicht bleibt auch in diesem Falle möglich mit Ausnahme für gewisse Werthe von  $\lambda$  und  $\lambda'$ .

Betrachten wir jetzt ein Rotations-Ellipsoïd besonders. Es sey zuerst angenommen, dass  $\lambda = \lambda'$ , in welchem Falle das Ellipsoïd abgeplattet ist. Dann erhält man aus (9) und (10)  $\alpha = \beta$  oder

$$\omega^2 + \omega''^2 + \frac{\omega^2 - \omega'^2}{\lambda^2} = \omega^2 + \omega'^2 + \frac{\omega^2 - \omega''^2}{\lambda'^2},$$

woraus

$$\omega' = \omega'' \dots \dots (15).$$

Ferner wird.

$$4\pi\mu\rho(1+\lambda^2) \int_0^1 \frac{(1-u^2)u^2 du}{(1+\lambda^2 u^2 du)^2} = \omega^2 \left(1 + \frac{1}{\lambda^2}\right) + \omega''^2 \left(1 - \frac{1}{\lambda'^2}\right),$$

und nach erfolgter Integration und Réduction:

$$\frac{\omega^2}{2\pi\mu\rho} + \frac{\omega''^2}{2\pi\mu\rho} \frac{\lambda^2 - 1}{\lambda^2 + 1} = \frac{(\lambda^2 + 3) \arctan \lambda - 3\lambda}{\lambda^3} \dots (16).$$

Nimmt man  $\omega'' = 0$ , so fällt diese Gleichung mit derjenigen zusammen, welche man bei der Bestimmung solcher Rotations-Ellipsoïde erhält, die Gleichgewichts-Figuren für, um eine Axe rotirende Fluida ausmachen. Die Function

$$y = \frac{(\lambda^2 + 3) \arctan \lambda - 3\lambda}{\lambda^3}$$

hat den Werth 0 für  $\lambda = 0$ ; sie nimmt continuirlich zu von  $\lambda = 0$  bis  $\lambda = 2,5293$ , wo sie einen Maximum-Werth erreicht, und nimmt nachher wiederum continuirlich ab. Man ersieht hieraus, dass, wenn  $\lambda = 0$ , wo das Ellipsoïd

zur Kugel wird,  $\omega = \omega' = \omega''$ , weiter dafs, wenn  $\lambda$  vergrößert wird,  $\omega > \omega''$  und  $\omega'$  so lange  $\lambda < 1$ . Für  $\lambda = 1$  ist

$$\frac{\omega^2}{2\pi\mu\rho} = 0,14:$$

$\omega''$  und  $\omega'$  werden unbestimmt, obwohl immer gleich groß.

Angenommen nun das gegebene Rotations-Ellipsoid sey gestreckt und zum Beispiel  $\lambda' = 0$ . Die Gleichung (9) gestaltet sich dann:

$$4\pi\mu\rho(1+\lambda^2)^{\frac{1}{2}} \int_0^1 \frac{(1-u^2)u^2 du}{(1+\lambda^2 u^2)^{\frac{3}{2}}} = \omega^2 + \omega''^2 + \frac{\omega^2 - \omega'^2}{\lambda^2}.$$

Weiter ersieht man aus der letzten der Gleichungen (8), dafs:

$$\omega'' = \omega \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17),$$

wodurch die vorige Gleichung sich umgestaltet zu:

$$4\pi\mu\rho(1+\lambda^2)^{\frac{1}{2}} \int_0^1 \frac{(1-u^2)u^2 du}{(1+\lambda^2 u^2)^{\frac{3}{2}}} = 2\omega^2 + \frac{\omega^2 - \omega'^2}{\lambda^2}.$$

oder nach erfolgter Integration:

$$\frac{\omega^2}{4\pi\mu\rho}(2\lambda^2+1) - \frac{\omega'^2}{4\pi\mu\rho} = \frac{\text{hyp log}(\lambda + (1+\lambda^2)^{\frac{1}{2}})}{\lambda} - \frac{\lambda^2}{(1+\lambda^2)^{\frac{1}{2}}} \quad (17)$$

Die Gleichungen (17) und (18) geben die Relationen zwischen den hier vorkommenden Größen, wenn das langgestreckte Ellipsoid eine Gleichgewichtsfigur ist. Die weitere Discussion hierüber hat indessen nicht dasselbe Interesse, wie in jenem Falle, und unterbleibe deswegen.

Wir wollen jetzt untersuchen, in wie fern die Ellipsoide, welche Gleichgewichtsfiguren für die Rotation um eine einzige Axe ausmachen, also gewisse Arten des dreiaxigen Ellipsoides und das abgeplattete Ellipsoid auch zugleich bei der Rotation um zwei oder drei Axen Gleichgewichtsfiguren seyn können.

Es sey zuerst das dreiaxige Ellipsoid durch die Gleichungen (9) und (10) gegeben. Laß  $p_1$ ,  $\lambda_1$  und  $\lambda'_1$  die Werthe für  $p$ ,  $\lambda$  und  $\lambda'$  bezeichnen, welche der nur um die  $x$  Axe mit der Geschwindigkeit  $\omega_1$  rotirenden ellipsoidi-

schen Gleichgewichtsfigur entsprechen, wo denn folglich  $\omega'$  und  $\omega'' = 0$ . Dann ist:

$$\left. \begin{aligned} p_1 \int_0^1 \frac{(1-u^2)u^2 du}{(1+\lambda_1^2 u^2)^{\frac{3}{2}} (1+\lambda_1'^2 u^2)^{\frac{1}{2}}} &= \omega_1^2 \left(1 + \frac{1}{\lambda_1^2}\right) \\ p_1 \int_0^1 \frac{(1-u^2)u^2 du}{(1+\lambda_1^2 u^2)^{\frac{1}{2}} (1+\lambda_1'^2 u^2)^{\frac{3}{2}}} &= \omega_1^2 \left(1 + \frac{1}{\lambda_1'^2}\right) \end{aligned} \right\} \quad (19).$$

Auch findet man:

$$\left. \begin{aligned} (\omega_1^2 - \omega^2) \left(1 + \frac{1}{\lambda_1^2}\right) &= \omega''^2 - \frac{\omega'^2}{\lambda_1^2} \\ (\omega_1^2 - \omega^2) \left(1 + \frac{1}{\lambda_1'^2}\right) &= \omega'^2 - \frac{\omega''^2}{\lambda_1'^2} \end{aligned} \right\} \quad (20).$$

Man sieht aus diesen Gleichungen, daß es im Allgemeinen möglich ist  $\omega$ ,  $\omega'$  und  $\omega''$  solche Werthe zu geben, daß der Gleichung genügt wird.

Betrachten wir jetzt das abgeplattete Rotations-Ellipsoid. Bezeichnen auch in diesem Falle  $\lambda_1$  und  $\omega_1$  die Werthe von  $\lambda$  und  $\omega$  der Gleichgewichtsfigur bei der Rotation um nur die  $x$  Axe, so erhält man:

$$\frac{\omega_1^2}{2\pi\mu\varrho} = \frac{(\lambda_1^2 + 3) \arctan \lambda - 3\lambda_1}{\lambda_1^3} \quad (21)$$

und

$$\omega_1^2 - \omega^2 = \omega''^2 \left( \frac{\lambda_1^2 - 1}{\lambda_1^2 + 1} \right) \quad (22).$$

Durch passende Werthe von  $\omega$  und  $\omega''$  kann dieser Gleichung immer genügt werden. Nimmt man an  $\omega = \omega_1$ , so muß entweder  $\omega'' = 0$  oder  $\lambda_1 = 1$ . Dasselbe Rotations-Ellipsoid kann folglich eine Gleichgewichtsfigur für Rotation um eine oder um drei Axen seyn.

Ein von Liouville für die um eine Axe rotirenden Fluida bewiesenes Theorem, die Schwerkraft an der Oberfläche betreffend, kann auf die hier behandelten Gleichgewichtsfiguren ausgedehnt werden.

Es sey  $g$  die Schwerkraft bei den Punkten  $x, y, z$  an der Fläche des Ellipsoides. Dann ist:

$$g = \sqrt{(P - \omega' - \omega'')^2 x^2 + (Q - \omega^2 - \omega''^2)^2 y^2 + (R - \omega - \omega')^2 z^2}$$

oder nach der Gleichung (8)

$$g = (P - \omega' - \omega'') \sqrt{x^2 + \frac{y^2}{(1+\lambda^2)^2} + \frac{z^2}{(1+\lambda^2)^2}}.$$

Wenn aber  $a$  die mit der  $x$  Axe zusammenfallende Hauptsache des Ellipsoïdes ist, so muß:

$$x^2 + \frac{y^2}{1+\lambda^2} + \frac{z^2}{1+\lambda^2} = a^2.$$

Zieht man vom Centrum eine winkelrechte Linie  $p$  gegen die tangirende Ebene zum Ellipsoïde in den Punkten  $(x, y, z)$  so wird:

$$p = \frac{a^2}{\sqrt{x^2 + \frac{y^2}{(1+\lambda^2)^2} + \frac{z^2}{(1+\lambda^2)^2}}},$$

woraus

$$g = \frac{P - \omega'^2 - \omega''^2}{p} a^2 \quad \dots \quad (23).$$

Man sieht demnach, daß die Schwerkraft umgekehrt proportional ist der vom Centrum aus gegen die tangirende Ebene gezogenen winkelrechten Linie.

## IX. Ueber das Selenbromid; von R. Schneider.

**B**ezüglich der Darstellung und der Bildungsweisen dieser Verbindung ist zunächst Folgendes zu bemerken.

1. Setzt man zu gröblich gepulvertem, in einer mit Glasstöpsel verschließbaren Flasche befindlichem Selen allmählich Brom in kleinen Portionen, so bildet sich zunächst unter bekannten Erscheinungen das flüssige Selenbromür ( $\text{Se Br}$ )<sup>1)</sup>. Bei weiterem Zusatz von Brom wird dieß unter Zischen und Temperaturerhöhung begierig aufgenommen; dabei verwandelt sich das Selenbromür in eine ziemlich feste, an einzelnen Stellen orangeroth, an anderen

1) Diese Annalen, Bd. 128, S. 327.

dunkelbraun aussehende Masse. Diese muß, soll die Wirkung des Broms eine gleichmäßige seyn, sorgfältig zerdrückt und möglichst innig gemengt werden. Um hierbei den Zutritt der atmosphärischen Feuchtigkeit abzuhalten, ist es gerathen, den Glasstöpsel der Flasche von Zeit zu Zeit mit einem durchbohrten Kautschuckstöpsel zu vertauschen, in dessen Durchbohrung ein bequem verschiebbarer, am unteren Ende seitlich gekrümmter Glasstab sitzt, vermittelst dessen bei geschlossenem Gefäß nicht nur die am Boden liegende, sondern auch die der Seitenwand etwa anhaftende Substanz bequem losgelöst und zerdrückt werden kann.

Fährt man unter Anwendung dieses Kunstgriffs fort, Brom zuzusetzen, bis dasselbe nicht mehr aufgenommen wird, d. h. bis die Luft in der Flasche durch Bromdampf dauernd braungefärbt erscheint, und entfernt man darauf, indem man kurze Zeit durch die Flasche einen Strom ganz trockner Luft leitet, den Ueberschuss von Brom, so zeigt die am Boden befindliche Masse, die nun ein gleichmäßiges, ganz trocknes Pulver von rostbrauner Farbe darstellt, ziemlich nahe die Zusammensetzung des Selenbromids.

Das so erhaltene Präparat mag der Kürze wegen als *rohes Selenbromid* bezeichnet werden.

1,30 Grm. desselben gaben bei der nach bekannten Methoden ausgeführten Analyse 0,450 Grm. Zweifach-Schwefelselen und 2,4275 Grm. Bromsilber.

Diese Zahlen stehen mit der Formel  $\text{SeBr}_4$  in genügender Uebereinstimmung.

	Berechnet:	Gefunden:
Se = 79,5	19,90 Proc.	19,23
4 Br = 320	80,10 "	79,46
<hr/> 399,5	<hr/> 100,00 Proc.	<hr/> 98,69

Es zeigt sich also, daß 1 Theil Selen im höchsten Falle nahezu 4 Theile Brom aufzunehmen vermag, und daß ein dargebotener Ueberschuss von Brom unverbunden bleibt. Mit dieser Beobachtung steht die Angabe von Serullas<sup>1)</sup>,

1) *Ann. chim. et phys.* T. 39, p. 349.

wonach die beständigste Verbindung zwischen Selen und Brom diejenige seyn soll, die auf 1 Theil Selen 5 Theile Brom enthält, nicht in Uebereinstimmung.

2. Ein fernerer und zugleich der beste Beweis dafür, daß bei der Einwirkung von Brom auf Selen keine höhere Stufe als die des Bromides beschritten wird, ergibt sich daraus, daß, selbst wenn man Selen in einen bedeutenden Ueberschuß von reinem Brom (etwa 1 Theil Selen auf 10—12 Theile Brom) einträgt, doch nur Selenbromid erhalten wird.

Die Verbindung beider Elemente ist unter diesen Umständen von zischendem und knatterndem Geräusch und beträchtlicher Temperaturerhöhung begleitet. Das entstehende Bromid saugt einen großen Theil des überschüssigen Broms auf und gesteht damit zu einer breiartigen, rostbraunen, feinkörnig-krystallinischen Masse. Preßt man diese zwischen starken Lagen Fießpapier ab und läßt sie, unter schnellem Zerdrücken mit einem Glasstabe oder einem Pistill, nur so lange an der Luft liegen, als noch sichtbare Bromdämpfe entweichen, so hinterbleibt ein hellbraunes, trocknes, krystallinisches Pulver, das die Zusammensetzung des Selenbromids besitzt.

Aus 1,085 Grm. desselben wurden erhalten 0,212 Grm. Selen und 2,050 Grm. Bromsilber.

Berechnet:	Gefunden:
Se = 19,90	19,54.
Br = 80,10	80,36.

Aus den vorstehenden Versuchen darf, wie ich glaube, mit Sicherheit geschlossen werden, daß eine bromreichere Selenverbindung als das Bromid ( $\text{Se Br}_4$ ) nicht existirt, oder daß eine solche wenigstens im freien Zustande nicht bestehen kann.

3. Wird rohes Selenbromid (s. oben sub. 1.) in einer Retorte (anstatt deren kann auch eine Medizinflasche mit abwärts gerichtetem Aufsatzrohr benutzt werden) langsam



auf  $75-80^{\circ}$  C. erhitzt und längere Zeit bei dieser Temperatur erhalten, so erfährt dasselbe eine partielle Zersetzung, wie der namentlich zu Anfang des Erhitzens auftretende Bromdampf deutlich beweist. Als Hauptprodukt erhält man einen, die obere Wölbung der Retorte auskleidenden Sublimat von schwarzen, in dünnen Schichten mit brauner Farbe durchscheinenden, lebhaft glänzenden, sechsseitigen, bis zu 3<sup>mm</sup> breiten Krystallblättern, die mit einer schmalen Fläche aufzusitzen und also mit den breiten Flächen rechtwinklich gegen die Retortenwand gestellt zu seyn pflegen.

Meistens finden sich auf diesen schwarzen Krystallen und zwar auf der der Anhaftungsstelle entgegengesetzten Seite stumpf-säulenförmige, übrigens undeutlich ausgebildete Krystalle von dunkel-orangerother Farbe aufgesetzt. — Außerdem zeigen sich während der Sublimation im hinteren Theile des Retortenhalses, aber stets in sehr geringer Menge, zarte federförmige Krystalle von licht orangerother oder dunkelgelber Farbe.

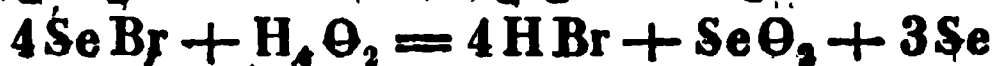
Die Operation kann als beendet angesehen werden, wenn der Rückstand auf dem Boden der Retorte auch nach dem Erkalten flüssig bleibt; er besteht aus Selenbromür.

Was zunächst die Zusammensetzung der schwarzen Krystalle betrifft, so hat sich ergeben, daß dieselben, obgleich äußerlich von dem rohen Selenbromid so sehr verschieden, doch wesentlich auch aus Selenbromid bestehen. Sie enthalten aber, offenbar in Folge eines durch die bei ihrer Bildung herrschende Temperatur bedingten geringen Bromverlustes, etwas Selenbromür und verdanken wahrscheinlich nur diesem Umstande ihre dunkle Farbe. Ihr Gehalt an Selenbromür giebt sich daran zu erkennen, daß sie, in Wasser eingetragen, eine kleine Menge rothes Selen ausscheiden, während reines Selenbromid sich in Wasser (unter Zersetzung) zu einer vollkommen farblosen Flüssigkeit auflöst.

Aus 1,091 Grm. dieser schwarzen Krystalle wurden bei der Analyse erhalten 0,017 Grm. Selen in Sub-

stanz; aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit wurden abgeschieden 0,370 Grm. Schwefelselen und 2,026 Grm. Bromsilber.

Bringt man für die 0,017 Grm. Selen, unter Berücksichtigung der Zersetzungsgleichung



eine entsprechende Menge Selenbromür in Abrechnung, so ergibt sich für den Rest (1,046 Grm.) ein Gehalt von 0,200 Grm. oder 19,12 Proc. Selen und 0,840 Grm. oder 80,27 Proc. Brom, während die Formel  $\text{Se Br}_4$  19,9 Proc. Selen und 80,1 Proc. Brom erfordert.

Sieht man von dem geringen Verlust der Analyse ab, so kann man die schwarzen Krystalle zusammengesetzt betrachten aus

95,88 Proc. Selenbromid und  
4,12 „ Selenbromür.

Die den schwarzen Krystallblättern aufsitzenden dunkel-orangerothern Krystalle, die von jenen ziemlich leicht abgelöst werden können, zeigen eine der des reinen Selenbromids mehr entsprechende Zusammensetzung. Sie lösen sich in Wasser fast ohne Ausscheidung von Selen auf, enthalten also kein, oder nur Spuren, von Selenbromür.

1,065 Grm. dieser Krystalle gaben bei der Analyse 0,207 Grm. Selen und 2,003 Grm. Bromsilber.

Berechnet nach $\text{Se Br}_4$ :	Gefunden:
Se = 19,90	19,44
Br = 80,10	80,00.

Die dunkelgelben zarten Krystalle endlich, die sich während der Sublimation in sehr geringer Menge in dem hinteren Theile des Retortenhalses zeigen, scheinen nicht die Zusammensetzung des Selenbromides zu besitzen.

0,226 Grm. derselben gaben 0,062 Grm. Schwefelselen und 0,395 Grm. Bromsilber.

Danach wäre das Gewichtsverhältniß von Selen zu Brom = 1 : 5.

Da diese Krystalle ein der Selensäure entsprechendes Bromid nicht enthalten, — (die wässrige Lösung wird durch

Chlorbaryum nicht getrübt) —, so bin ich geneigt, neben Selenbromid einen Gehalt an Bromwasserstoff<sup>1)</sup> darin anzunehmen. Doch glaube ich, da die Analyse mit einer verhältnissmässig kleinen Menge Substanz ausgeführt werden musste und da es mir zu einer eingehenden Untersuchung an Material fehlte, von der Aufstellung einer Formel vorläufig absehen zu müssen.

Aus dem soeben Mitgetheilten folgt, dass das Selenbromid bei mässigem Erhitzen zum grösseren Theil unzersetzt sublimirt, zu einem anderen Theil in verdampfendes Brom und zurückbleibendes Selenbromür zerfällt.

4. Schon bei einer früheren Gelegenheit wurde angegeben, dass auf Zusatz von Brom zu einer concentrirten Auflösung von Selenbromür in Schwefelkohlenstoff sich sofort ein gelbes Pulver von der Farbe des frischgefüllten Quecksilberoxydes oder der des Pseudoschwefelcyans abscheidet. Die Menge desselben nimmt nicht mehr zu, nachdem auf 2 Theile gelösten Selenbromürs 3 Theile Brom zugesetzt worden sind.

Dieses gelbe Pulver, das unter dem Mikroskop un- deutlich krystallinisch erscheint, hält, selbst nachdem es zwischen Fließpapier wiederholt stark abgepresst und kurze Zeit trockner Luft exponirt worden ist, etwas Schwefelkohlenstoff ziemlich hartnäckig und länger zurück, als man bei der Flüchtigkeit dieses Stoffs erwarten sollte. Diefes Verhalten im Verein mit dem Umstande, dass die gelbe Substanz sich von dem rohen sowohl als von dem sublimirten Selenbromid äusserlich so erheblich unterscheidet, hat mich Anfangs glauben lassen, dass das Präparat neben Selenbromid Schwefelkohlenstoff als wesentlichen Bestand-

1) Da bei der Darstellung des rohen Selenbromids und bei der Uebertragung desselben in das Sublimationsgefäss eine kurze Berührung mit der Feuchtigkeit der Luft nicht ganz vermieden und also leicht etwas Wasser, zu dessen Aufnahme das Selenbromid so sehr geneigt ist, angezogen werden kann, so würde sich die Bildung von Bromwasserstoff aus der Einwirkung des während der Sublimation freiwerdenden Broms auf das vorhandene Wasser ungezwungen erklären lassen.

theil enthalte. Da sich später gezeigt hat, daß der Schwefelkohlenstoff bei längerem Verweilen des Präparates über Natronkalk entweicht und da sich ferner herausgestellt hat, daß auch aus concentrirten Auflösungen von Selenbromür in Chloroform oder in Bromäthyl durch Brom ein gelbes Pulver von ganz ähnlicher Beschaffenheit abgeschieden wird, so möchte, zumal wenn man zugleich die folgenden analytischen Data berücksichtigt, die Annahme gerechtfertigt seyn, daß die gelbe Substanz wesentlich auch nur aus Selenbromid besteht.

Eine ungewogene Menge des Präparates, das unmittelbar nach dem Abpressen zur Analyse gebracht wurde und aus dem sich beim Eintragen in Wasser noch etwas Schwefelkohlenstoff abschied, gab 0,307 Grm. Schwefelselen und 1,624 Grm. Bromsilber.

Hiernach ist das Verhältniß zwischen Selen und Brom fast genau das der Formel  $\text{Se Br}_4$  entsprechende.

Verhältniß von Se:Br.

nach  $\text{Se Br}_4$  berechnet:

1 : 4,025

Gefunden:

1 : 4,06.

Bei längerem Verweilen über Natronkalk verliert, wie gesagt, die gelbe Substanz den Schwefelkohlenstoff und färbt sich zuerst dunkel-orangeroth, später braun. Im letzteren Falle enthält sie in Folge eines Verlustes an Brom etwas Selenbromür und löst sich nicht mehr ohne Ausscheidung von Selen in Wasser; so lange sie orangeroth ist, zeigt sie sich ziemlich nahe nach der Formel  $\text{Se Br}_4$  zusammengesetzt.

0,725 Grm. derselben gaben 0,138 Grm. Schwefelselen, entsprechend 19,03 Proc. Selen, und 1,369 Grm. Bromsilber, entsprechend 80,34 Proc. Brom.

5. Von ähnlicher Beschaffenheit wie das Selenbromid aus einer Auflösung von Selenbromür in Schwefelkohlenstoff durch Brom abgeschieden wird, aber im deutlich krystallisirten Zustande, erhält man dasselbe, wenn man rohes Selenbromid (s. oben) in einem dicht verschließbaren Ge-

fäße mit etwa der doppelten Menge Schwefelkohlenstoff, in dem man zuvor etwas Brom aufgelöst hatte, übergießt und das Ganze unter bisweiligem Umschütteln mehrere Tage sich selbst überläßt. Dabei verwandelt sich das Anfangs undeutlich krystallinische, braune Selenbromid vollständig in ein lebhaft orangerotes Krystallpulver, das unter dem Mikroskop als ein Aggregat kleiner, mit dunkelgelber Farbe durchscheinender, sechsseitiger Prismen erkannt wird, die — soweit die mikroskopische Betrachtung darüber zu entscheiden gestattet — dem rhombischen Systeme anzugehören scheinen. Diese Krystalle, die beim Zerdrücken ein gelbes Pulver geben, sind reines Selenbromid.

Preßt man dieselben, nachdem man den bromhaltigen Schwefelkohlenstoff davon abgegossen hat, zwischen Fließpapier stark ab und unterwirft dieselben sofort der Analyse, so findet man darin Selen und Brom fast genau in dem der Formel  $\text{SeBr}_2$  entsprechenden Verhältniß.

0,812 Grm. eines solchen Präparates gaben 0,160 Grm. Selen und 1,528 Grm. Bromsilber, entsprechend

$$\begin{array}{r} 19,70 \text{ Proc. Selen und} \\ 80,05 \text{ „ Brom} \\ \hline 99,75. \end{array}$$

Stellt man dieses Präparat nach dem Abpressen über Natronkalk, so färbt es sich bald an einzelnen Stellen, allmählich durch die ganze Masse braun; es hat nun einen Verlust an Brom erfahren und enthält in Folge dessen etwas Selenbromür.

1,028 Grm. der braun gewordenen Substanz gaben bei der Analyse 0,208 Grm. Selen und 1,912 Grm. Bromsilber, entsprechend

$$\begin{array}{r} 20,23 \text{ Proc. Selen und} \\ 79,14 \text{ „ Brom} \\ \hline 99,37. \end{array}$$

Diese Zahlen stehen in dem Verhältniß  $= 1 : 3,91$ , was verglichen mit dem theoretischen Verhältniß ( $1 : 4,025$ ) einen Ueberschuß an Selen ausdrückt.

Wie aus Vorstehendem sich ergibt, zeigt das nach verschiedenen Methoden bereitete Selenbromid in seinen äusseren Eigenschaften erhebliche Abweichungen, die sich nicht nur aus verschiedenen Reinheitsgraden erklären, sondern die, zum Theil wenigstens, auf verschiedene Dichtigkeitsgrade zurückzuführen seyn dürften.

Ueber die sonstigen Eigenschaften des Selenbromids ist Folgendes zu bemerken:

Es besitzt einen unangenehmen Geruch nach Chlorschwefel und ist schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich flüchtig, doch zersetzt es sich an der Luft unter gleichzeitiger Anziehung von Wasser zum grösseren Theil in verdampfendes Brom und in flüssiges Selenbromür, das im feuchten Zustande zurückbleibt.

In einer ganz geringen Menge Wasser löst es sich — wie es scheint ohne Zersetzung — mit gelber Farbe. Mit viel Wasser behandelt, löst es sich unter Zersetzung sofort zu einer farblosen Flüssigkeit. Die Zersetzung verläuft nach der Gleichung



In Chlorwasserstoffsäure ist das Selenbromid mit brauner Farbe löslich; die Lösung, über Natronkalk gestellt, lässt mit der Chlorwasserstoffsäure auch Selenbromid und freies Brom verdampfen und es hinterbleibt schliesslich ein brauner, dickflüssiger Rückstand, der wesentlich aus Selenbromür besteht.

Es löst sich, obgleich nicht leicht, in Weingeist, wie es scheint unter partieller Zersetzung. Ohne Zersetzung löst es sich, aber auch nicht besonders leicht, in Schwefelkohlenstoff<sup>1)</sup>, ebenso in Chloroform und Bromäthyl; diese Lösungen haben eine braune Farbe. Mit Jodäthyl zersetzt es sich, wie später ausführlicher gezeigt werden soll.

Bzüglich seines Verhaltens bei höherer Temperatur darf auf das oben Mitgetheilte verwiesen werden.

1) Hieraus erklärt es sich, dass nur aus concentrirten, nicht aus stark verdünnten Lösungen von Selenbromür in Schwefelkohlenstoff auf Zusatz von Brom Selenbromid abgeschieden wird.

Ein Gemenge aus gleichen Moleculen Selenbromid und trockner seleniger Säure schmilzt beim Erhitzen zu einer braunen Flüssigkeit, die nach dem vollständigen Erkalten zu einer aus langen Nadeln bestehenden Krystallmasse erstarrt. Ich habe diese Krystalle, die schon bei schwachem Erwärmen schmelzen und die nach dem Abpressen eine gelbliche Farbe besitzen, nicht näher untersucht; nach ihrer Bildung zu schliessen, dürften sie gemäß der empirischen Formel  $\text{Se.Br}_2\text{O}$  zusammengesetzt und als ein Analogon des von Weber<sup>1)</sup> entdeckten Selenadichlorids anzusprechen seyn.

Eine nach der Formel  $\text{Se.Br}_2$  zusammengesetzte Verbindung von Selen und Brom scheint nicht zu existiren. Bringt man beide Elemente in dem dieser Formel entsprechenden Verhältniß zusammen, so vereinigen sie sich zu einer dunkelbraunen, ungleichmäßigen, theils festen, theils flüssigen Masse, die Nichts als ein Gemenge von Selenbromür und Selenbromid ( $2\text{Se.Br} + \text{Se.Br}_2$ ) zu seyn scheint.

Berlin, im October 1866.

### *X. Ueber die Abschwächung der reducirenden Kraft des Wasserstoffs durch Beimengung von chemisch indifferenten Gasen; von W. Müller in Perleberg.*

Aus den Versuchen von Gay-Lussac<sup>2)</sup> und von Regnault<sup>3)</sup> geht hervor, daß ein Gemenge von Wasserstoff und Wasserdampf Eisenoxyduloxyd in Eisen und Eisen in Eisenoxyduloxyd überführt ganz bei derselben Temperatur, und daß die Wirkung nun abhängig ist von der relativen Menge des Wasserstoffs und des Wasserdampfs. Es war demnach anzunehmen, daß bei einem bestimmten

1) Diese Annalen Bd. 108, S. 615.

2) *Ann. de chim. et phys.* T. 1, p. 33.

3) *Ann. de chim. et phys.* T. 62, p. 372.

Verhältniß der beiden Körper weder Reduction noch Oxydation eintreten würde. Ein solches Verhältniß aufzufinden und festzustellen, ob die mechanische Anziehungskraft des Wasserdampfs die Einwirkung des Wasserstoffs abschwächt oder ob dieser Erfolg anderen Ursachen zuzuschreiben ist, war der Gegenstand einer Untersuchung, deren Resultate im Folgenden zusammengestellt sind.

Eine an einer Seite geschlossene Glasröhre wurde rechtwinklig gebogen und mit Wasser gefüllt, nachdem in den abgeschlossenen Schenkel eine kleine Menge metallisches Eisen gebracht war. Während die Oeffnung der Röhre nun durch Wasser abgesperrt war, wurde der andere Schenkel erbitzt. Es bildete sich Wasserdampf und später auch Wasserstoff, wie bei der Abkühlung der Röhre erkannt wurde. Nachdem der Stand des Wassers, von der Menge des entwickelten Wasserdampfs und Wasserstoffgases abhängig, einige Zeit ein sehr veränderlicher gewesen war, wurde er nachher constant, wenn die Temperatur der Glasröhre nicht verändert wurde. In drei Versuchen, bei denen das am Ende der Röhre befindliche Eisen mit Hülfe einer Spirituslampe bis zum dunklen Rothglühen gebracht wurde, blieb nach dem Erkalten ein Rückstand an Gas, der ungefähr der Hälfte des vorher vorhandenen Gasvolumens gleich kam. Es hatte sich ergeben, daß Eisenoxyd von Wasserstoff bei ungefähr  $285^{\circ}$  C. reducirt wird, und es wurde versucht, ob die Oxydation des Eisens durch Wasserdampf bei derselben Temperatur stattfindet. Das Resultat war den früheren gleich, bei mehrstündigem Erhitzen bis  $300^{\circ}$  C. war der Stand des Wassers in dem offenen Schenkel der Glasröhre ein fester, und nach dem Erkalten zeigte sich eine wesentliche Menge Gas. In anderen Versuchen wurde Eisen und bei Abschluß der Luft geglühter Hammerschlag mit Wasser in der angegebenen Weise erhitzt, damit neben dem freien eine hinreichende Menge oxydirten Metalls vorhanden wäre. Auch hier nahm das Wasser nach einiger Zeit einen festen Stand an, der durch stundenlanges Erhitzen nicht verändert wurde. Aus diesen Versuchen ergab sich also, daß



bei einer bestimmten Temperatur und bei einer bestimmten Mischung Wasserdampf und Wasserstoffgas in ihren Wirkungen sich gegenseitig aufheben oder neutralisiren.

Es war zu erwarten, daß eine abgeschlossene Menge von Wasserstoffgas von Hammerschlag nicht ganz in Wasser würde übergeführt werden, sondern daß die Einwirkung bei einem bestimmten Verhältniß von Wasserdampf und Wasserstoff aufhören würde. Diese Vermuthung bestätigte sich. Glasröhren von 1 bis 2 Linien Durchmesser und von 8 bis 12 Zoll Länge wurden, nachdem vorher eine kleine Menge Hammerschlag hineingegeben war, an beiden Enden ausgezogen. Eine solche Röhre wurde dann mit einem Wasserstoffentwicklungsapparate in Verbindung gesetzt und, nachdem das Gas einige Zeit durchgeströmt war, zuerst am hinteren, dann am vorderen Ende zugeschmolzen. Das Wasserstoffgas war nicht getrocknet, und damit hinreichend Wasser vorhanden wäre, wurde bei einigen Versuchen eine kleine Menge Wasser in die Röhre mit eingeschlossen. Der Hammerschlag in den Röhren wurde bis zur dunklen Rothglühhitze erhitzt, die Dauer der Versuche wechselte von 2 bis 5 Stunden. Nach dem Erkalten wurde die eine Spitze der Röhren unter Wasser abgebrochen und so die Menge des unveränderten Wasserstoffs erkannt. Dieselbe war, wie bei der verschiedenen Erwärmung der ungleich langen Röhren zu erwarten war, in den angestellten vierzehn Versuchen nicht ganz gleich, sie betrug  $\frac{1}{3}$  bis  $\frac{1}{8}$  vom Volumen der Glasröhre.

In drei neuen Versuchen wurde Magneteisenstein statt des Hammerschlags in die Röhren gebracht und mit Wasserstoff erhitzt, es blieb ein Rest in einem Falle gleich der Hälfte vom Volumen der Röhre, in den beiden andern etwas weniger. Hier war also weniger Wasserstoff verschwunden als bei den früheren Versuchen, eine Erscheinung, die auf eine festere Verbindung der Bestandtheile beim Magneteisenstein als beim Hammerschlag hinweist.

Es erschien von Interesse zu untersuchen, ob auch bei anderen Oxyden, die den Sauerstoff weniger festgebunden

haben, bei derselben Versuchsweise eine wesentliche Menge Wasserstoff zurückbleiben würde. Mit Eisenoxyd wurden fünf Versuche angestellt, die sämtlich einen Rest von weniger als  $\frac{1}{1000}$  ergaben. Durch Kupferoxyd wurde ebenfalls fast alles Gas aus der Röhre entfernt, es blieb nur eine Spur zurück. Bei beiden Oxyden ist also die vom Wasserdampf ausgeübte Kraft nicht in Stande die Vereinigung zwischen dem Wasserstoff und dem lose gebundenen Sauerstoff wesentlich zu hemmen.

Um nun der Entscheidung der Frage näher zu treten, ob die mechanische Anziehung des Wasserdampfs die Wirksamkeit des Wasserstoffs verringere, wurden die letzteren Versuche in veränderter Weise wiederholt. Es war möglich, daß die Verdünnung des Wasserstoffs die Ursache für die unveränderte Wirkung war und nicht der beigemengte Wasserdampf, daher wurden zur Entfernung Stücke von Chlorcalcium mit in die Röhren eingeschlossen. So wurde nicht nur das dem Wasserstoff ursprünglich beigemengte, sondern auch das später gebildete Wasser fortgenommen. Das Resultat zeigte in ganz entscheidender Weise, daß die Gegenwart des Wasserdampfs die Wirksamkeit des Wasserstoffs hemmt, denn während in den vierzehn oben erwähnten Versuchen wenigstens  $\frac{1}{3}$  vom Volumen der Röhre an Wasserstoff zurückblieb, wurde in 5 neuen Versuchen, bei denen die Dimensionen der Röhren dieselben waren, aber das Wasser entfernt wurde, im Maximum ein Rest von  $\frac{1}{15}$  im Minimum von  $\frac{1}{30}$ , also unzweifelhaft weniger gefunden. Wenn die mechanische Anziehung des Wasserdampfs die Verbindung des Wasserstoffs hemmt, so müssen andere chemisch indifferente Gase die gleiche Wirkung haben. Ein in dieser Beziehung geeignetes Gas ist der Stickstoff, und es wurde zunächst versucht aus demselben und aus Wasserstoff ein durch Hammerschlag nicht zu veränderndes Gasgemenge herzustellen. Gleich die ersten Versuche zeigten, daß auch Stickstoff die Wirkung des Wasserstoffs abschwächt. Eine rechtwinklig gebogene und an der einen Seite zugeschmolzene Glasröhre war mit Wasserstoff

gefüllt und durch Wasser abgesperrt. Der in derselben befindliche Hammerschlag wurde erhitzt und in dem Maasse, in welchem der Wasserstoff verschwand, wurden abgemessene Volumina von Stickstoff zugeleitet. Doch wurde bei dieser Art des Versuchs ein recht constantes Resultat nicht erhalten, die Menge des restirenden Wasserstoffs schwankte in 7 Fällen um  $\frac{1}{5}$  des ganzen Volumens. Ausserdem war die beim Erkalten zugegebene Menge des Stickstoffs nicht wirksam. Deshalb wurden in einem neuen Versuche von vorn herein abgemessene Volumina von Wasserstoff und Stickstoff in die Röhre gegeben, das nach dem Glühen verschwundene Gasvolumen vom ursprünglichen des Wasserstoffs abgezogen und so das Verhältniss der Bestandtheile des unwirksamen Gemenges erkannt. Der Hammerschlag wurde 5 Stunden erhitzt, der Stand des Wassers nach dem Erkalten der Röhre notirt, und dann wurde noch einmal 5 Stunden erhitzt. Als die Röhre wiederum erkaltet war, hatte das Wasser genau den vorigen Stand eingenommen, und es war demnach die Wirkung des Wasserstoffs als beendet anzusehen. Der Wasserstoff machte den 0,217<sup>1)</sup> Theil vom gesammten Volumen des Wasserstoffs und Stickstoffs aus.

Mit Kupferoxyd und Eisenoxyd angestellte Versuche ergaben in Uebereinstimmung mit den früheren Resultaten, dass Wasserstoff diesen ihren Sauerstoff leichter abgeben- den Körper gegenüber nicht wesentlich in seiner Wirkung gehindert wird.

Auch Kohlensäure verringerte die Einwirkung von Wasserstoff dem Hammerschlag gegenüber, wie aus Versuchen erkannt wurde, die den früheren ganz ähnlich waren und nur dadurch abwichen, dass die Absperrung der Glasröhre durch Quecksilber bewirkt wurde. Ein Theil des Wasserstoffs blieb unverändert, da die Wärme zur Zersetzung der Kohlensäure durch Wasserstoff nicht ausreichte, und das Quecksilber nahm bald einen festen Stand an, indessen

1) Die verhältnissmässig kleine Menge von Wasserdampf wirkt natürlich neben dem Stickstoff neutralisirend

stimmten die bis jetzt gemachten Beobachtungen noch nicht so weit überein, daß sich bestimmte Zahlen angeben ließen. So ist auch die interessant erscheinende Frage noch nicht entschieden, ob die indifferenten Gase etwa ihrem specifischen Gewicht entsprechend in gleichen Raumtheilen auf Wasserstoff neutralisirend einwirken.

Da die nach ihrer chemischen Natur ganz verschiedenartigen Gase: Wasserdampf, Stickstoff und Kohlensäure sämmtlich die chemische Wirksamkeit des Wasserstoffs abschwächen, so ist man wohl berechtigt zu folgern, daß die chemische Beschaffenheit der Gase bei dieser Abschwächung nicht in Betracht kommt und man kommt zu der Annahme, daß durch mechanische Attraction die chemische Anziehung aufgehoben wird. Um diese mechanische Anziehung zu veranschaulichen, dürften die Versuche mit wasserhaltigem und durch Chlorcalcium getrocknetem Wasserstoff in zugeschmolzenen Glasröhren besonders geeignet seyn.

Das Verhalten des Zinks, des Kobalts und des Nickels gegen Wasserdampf und der Oxyde gegen Wasserstoff, ferner das des Eisens und des Zinks gegen Kohlensäure und Kohlenoxydgas, des Silbers gegen Chlorwasserstoff, des Zinns gegen Schwefelwasserstoff und Wasserstoff, alle diese Fälle sind dem untersuchten ähnlich und wahrscheinlich unter Berücksichtigung der mechanischen Anziehung der verschiedenen Gase zu erklären.

---

## ***XI. Ueber eine Vorrichtung zur mechanisch-graphischen Darstellung der Schwingungscurven; von Ernst Mach.***

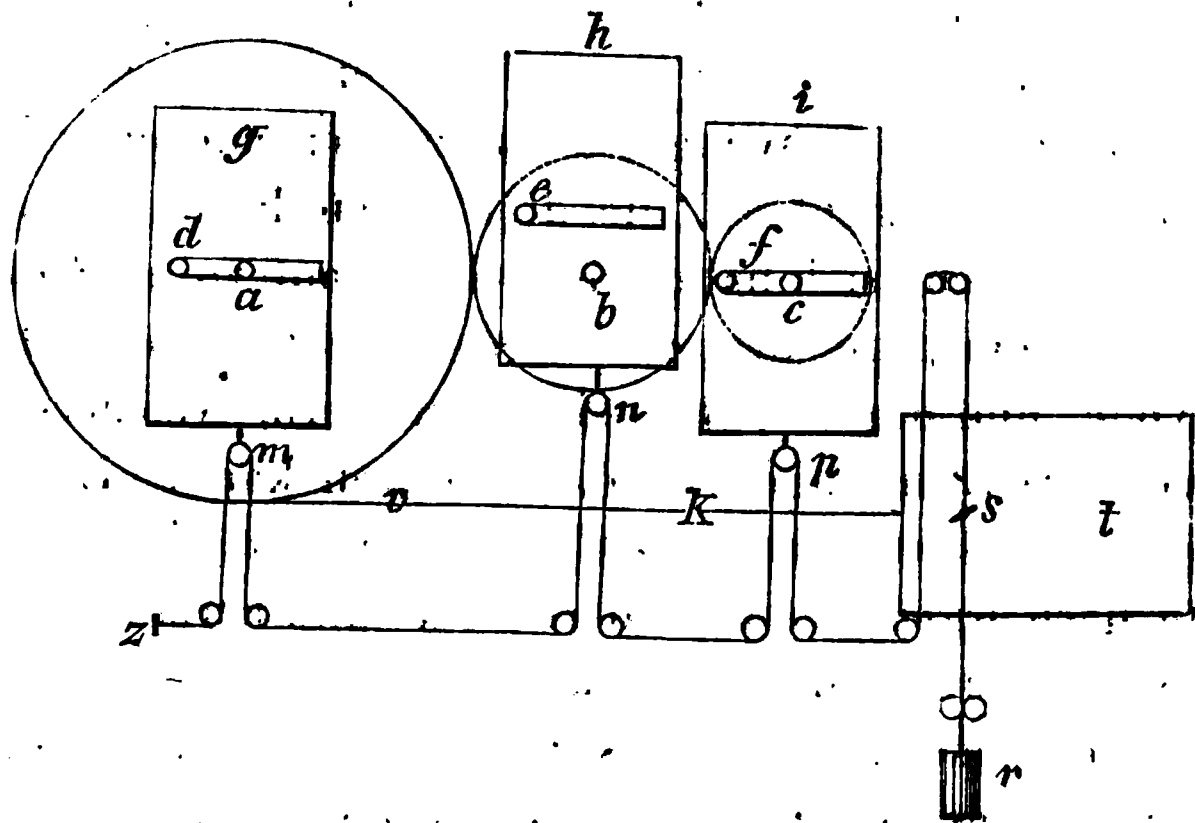
---

**Z**um Zwecke einer akustischen Untersuchung hatte ich nöthig, eine große Anzahl von zu beobachtenden Schwingungscurven voraus zu berechnen und zu construiren. Da

nun dieß in einigermaßen complicirten Fällen sehr mühsam und langwierig ist, zog ich es vor diese Schwingungscurven mit Hilfe eines Apparates auf mechanischem Wege darzustellen.

Wheatstone hat bereits einen Apparat zur mechanischen Erzeugung seiner kaleidophonischen Figuren erdacht, und König hat einen solchen ausgeführt.

Mein Apparat ist in der folgenden Figur schematisch



dargestellt. Eine Anzahl Räder, deren Axen mit  $a$ ,  $b$ ,  $c$  bezeichnet sind, greifen ineinander. Ich erreiche dieß am einfachsten, indem ich den Umfang mit Kautschuck überziehe und die Räder aneinander presse. Die Durchmesser der Räder  $a$  und  $b$  verhalten sich wie  $1 : \frac{1}{2}$ , bei  $a$  und  $c$  wie  $1 : \frac{1}{3}$ . Die drei Räder tragen drei Stifte  $d$ ,  $e$ ,  $f$ , welche in die horizontalen Schlitz an den vertical beweglichen Schiebern  $g$ ,  $h$ ,  $i$  eingreifen. Die Schieber tragen Rollen  $m$ ,  $n$ ,  $p$  über welche die bei  $z$  befestigte und noch, wie aus der Zeichnung ersichtlich, über mehrere Rollen gezogene Schnur  $z$ ,  $m$ ,  $n$ ,  $p$ ,  $s$ ,  $r$  läuft, die bei  $s$  einen Schreibstift und bei  $r$  ein Gewicht trägt. Der Stift  $s$  schreibt auf der Platte  $t$ , welche mittelst der Schnur  $kv$ , die sich am Umfange des Rades  $a$  aufwindet, fortgezogen wird. Die Entfernungen der Stifte  $d$ ,  $e$ ,  $f$  beziehungsweise gegen

die Axen  $a, b, c$ , so wie die Anfangslagen der Linien  $ad, be, cf$  können durch Schrauben verändert werden.

Wenn man nun das Rad  $a$  durch eine Kurbel in Bewegung setzt, so beschreibt der Stift  $s$  auf der Platte  $t$  eine Curve. Nennen wir  $x$  die Abscisse und  $y$  die Ordinate derselben, so hat sie die Gleichung:

$$y = a \sin(x + \alpha) + b \sin(2x + \beta) + c \sin(3x + \gamma)$$

wobei die Constanten  $a, b, c$  von den Entfernungen  $ad, be, cf$ , und die Constanten  $\alpha, \beta, \gamma$  von den Anfangslagen derselben Linie am Apparate abhängen. Dieser Apparat zeichnet also die Schwingungscurven verschiedener Klangfarben mit Rücksicht auf die drei ersten Partialtöne.

Man braucht sich natürlich nicht darauf zu beschränken. Es hängt nur von der Zahl der angewandten Räder ab, wie viele, und nur von ihren Durchmessern, welcherlei pendelartige Schwingungen man combiniren kann. Läßt man den Schreibestift nach einer Richtung und die Schreibplatte nach irgend einer anderen hin- und herziehen, so erhält man Lissajous'sche Figuren.

Bemerkenswerth ist, daß man mit Hülfe eines derartigen Apparates beliebige Functionen als Curven darstellen kann, welche sich nach der Fourier'schen Reihe entwickeln lassen. Auch die Differentialquotienten oder Integrale derselben Functionen giebt der Apparat mit derselben Leichtigkeit. Somit liegt in ihm vielleicht der Keim zu einer künftigen Rechenmaschine höherer Art.

---

## XII. *Ueber einige merkwürdige Punkte in Linsen und Linsensystemen; von Professor Listing in Göttingen.*

---

**D**er Zusammenhang zwischen den conjugirten Vereinigungspunkten bei einer Linse oder bei einem System be-

liebig vieler Linsen von gemeinschaftlicher Axe wird bekanntlich durch die Relation

$$\frac{1}{p} + \frac{1}{p'} = \frac{1}{f}$$

oder die ihr gleichgeltende

$$(p - f)(p' - f) = ff$$

dargestellt, wo  $p$  die Entfernung des Objectpunktes *vor* dem ersten (Gauß'schen) Hauptpunkte der Linse oder des Linsensystems,  $p'$  die Entfernung des Bildpunktes *hinter* dem zweiten Hauptpunkte und  $f$  die Brennweite bedeutet, welche positiv (im Falle eines collectiven Systems) oder negativ (im Falle eines dispansiven Systems) seyn kann. Falls der Objectpunkt *hinter* den ersten Hauptpunkt oder der Bildpunkt *vor* den zweiten Hauptpunkt fällt, ist  $p$  oder  $p'$  als negativ zu betrachten. Bei positiver Brennweite liegt der erste Brennpunkt um die Brennweite *vor* dem ersten Hauptpunkt, der zweite Brennpunkt ebensoweit *hinter* dem zweiten Hauptpunkt. Bei negativer Brennweite ist die Lage der Brennpunkte die umgekehrte, d. h. der erste Brennpunkt liegt um die Brennweite hinter dem ersten Hauptpunkt, der zweite Brennpunkt ebensoweit *vor* dem zweiten Hauptpunkt. Die Entfernung  $\varepsilon$  zwischen den beiden Hauptpunkten — das sogenannte Interstitium — kann positiv seyn, wenn nämlich der erste Hauptpunkt *vor* dem zweiten liegt, oder negativ im gegentheiligen Falle. Bezeichnet  $E$  den ersten,  $E'$  den zweiten Hauptpunkt,  $F$  den ersten,  $F'$  den zweiten Brennpunkt,  $P$  den Objectpunkt, auf der Axe liegend,  $P'$  den ihm conjugirten Bildpunkt, so stehen, im Falle  $p, p', f$  und  $\varepsilon$  sämmtlich positiv sind, diese Punkte im Sinne des durchgehenden Lichts auf der Axe in der Aufeinanderfolge  $PFE E'F'P'$ .

In besonderen Fällen können nun Object- und Bildpunkt in einen Punkt der Axe zusammenfallen und ich werde Punkte, in den denen dies der Fall ist, *symptotische* Punkte der Linse oder des Linsensystems nennen.

Abgesehen von dem Vorthail, der sich aus der Kenntniß solcher symptotischer Punkte ziehen läßt, ist es für

die Dioptrik von Interesse, die Bedingungen zu untersuchen, an welche die Existenz solcher Punkte geknüpft ist.

Sollen die Punkte  $P$  und  $P'$  in einem Punkte  $K$  zusammenfallen, so müssen die Werthe von  $p$  und  $p'$ , da für diesen Fall  $KE' = KE + EE'$ , die Bedingung erfüllen

$$p' = -(p + \varepsilon)$$

woraus, wenn man den dieser Bedingung genügenden Werth von  $p$  durch  $k$  bezeichnet, mit Hülfe der obigen Relation findet:

$$k = -\frac{1}{2}\varepsilon \pm \sqrt{\varepsilon(\frac{1}{4}\varepsilon + f)}.$$

Im Allgemeinen existiren also bei Linsen oder Systemen von Linsen je zwei Symptosen, welche von dem mitten zwischen den Hauptpunkten liegenden Punkte in gleichem Abstände  $\sqrt{\varepsilon(\frac{1}{4}\varepsilon + f)}$  nach beiden Seiten hin gelegen sind. Die Zahl 2 möglicher Symptosen kann aber in speciellen Fällen auch in 1 oder 0 übergehen, je nachdem nämlich  $\varepsilon = 0$  oder  $\varepsilon$  und  $f$  gleiche oder ungleiche Zeichen haben und im letzteren Falle  $f$  entweder  $<$  oder  $=$  oder  $> \frac{1}{4}\varepsilon$  ist: Diese verschiedenen Vorkommnisse lassen sich in folgender Weise leicht überblicken:

	Bedingung	Zahl der Symptosen
1.	$\varepsilon = 0$ . . . . .	eine
2.	$\varepsilon$ und $f$ haben gleiche Zeichen . .	zwei
3.	$\varepsilon$ und $f$ ungleiche Zeichen $f < \frac{1}{4}\varepsilon$ .	zwei
4.	$f = \frac{1}{4}\varepsilon$ .	eine
5.	$f > \frac{1}{4}\varepsilon$ .	keine

Durch eine schon von Möbius<sup>1)</sup> angegebene auf die obige Fundamentalrelation gebaute geometrische Construction wird die in jedem Falle vorhandene Anzahl symptotischer Punkte auf eine sehr einsichtliche Art veranschaulicht. Das Wesentliche davon läßt sich auch ohne Zuhilfenahme einer Figur erläutern.

Sind für ein bestimmtes dioptrisches System (eine oder mehrere Linsen) die Brennweite  $f$  und das Interstitium  $\varepsilon$  gegeben, so verzeichne man auf einer die Axe des Sy-

1) Berichte der k. Sächs. Ges. d. VV. math. phys. Classe 1855, S. 32



stems vorstellenden geraden Linie mit Hülfe der Gröſſen  $e$  und  $f$  die vier Cardinalpunkte  $F, E, E', F'$  und errichte in  $F$  und  $F'$  auf der Axe nach derselben Seite (z. B. bei horizontal angenommener Axe nach oben) zwei der Brennweite  $f$  gleiche Perpendikel. Ihre Endpunkte heißen bez.  $G$  und  $G'$ . Auf der Linie  $GG'$  als Durchmesser beschreibe man einen Kreis. Zu jedem auf der Axe liegenden Objectpunkt  $P$  findet man dann den zugehörigen Bildpunkt  $P'$  leicht durch folgendes Verfahren. Die Verbindungslinie  $PG$  (erforderlichen Falles verlängert) schneidet auſſer in  $G$  den Kreis noch in einem zweiten Punkte  $R$ . Zieht man dann  $RG'$ , so giebt diese Linie (nöthigenfalls verlängert) in ihrem Durchschnittspunkt mit der Axe den gesuchten Punkt  $P'$ . Der Winkel  $GRG'$  ist stets ein rechter und die bei  $F$  und  $F'$  rechtwinkligen ähnlichen Dreiecke  $PFG$  und  $G'F'P'$ , in welchem  $FP:FG = F'G':F'P'$ , verificiren unmittelbar die zweite Form der oben angeführten Relation.

Man kann nun den Punkt  $R$  im ganzen Umfang des Kreises herumführen, jederzeit sind die auf der Axe liegenden Durchschnitte der beiden von  $R$  nach  $G$  und  $G'$  gezogenen geraden Linien conjugirte Vereinigungspunkte. Hieraus ist klar, daß Punkte, welche dem Kreise und der Axe zugleich angehören (sey es als Durchschnitte- oder als Berührungspunkte), symptotische Punkte seyn müssen. Die Construction aber zeigt auf das Evidenteste, daß im ersten und vierten der vorhin aufgeführten fünf Fälle der Kreis die Axe in *einem* Punkte berührt, welcher im ersten Fall mit den beiden Hauptpunkten in einen zusammenfällt, im vierten aber auf der Mitte des Interstitiums liegt, daß ferner im zweiten und dritten Fall der Kreis die Axen in *zwei* Punkten schneidet, und daß endlich im fünften Fall zwischen Axe und Kreis weder Durchschnitte- noch Berührungspunkt stattfindet.

Die symptotischen Punkte bilden eine Art Gegenstück zu den Brennpunkten. Jeder Focus ist ein (einfacher) Vereinigungspunkt, dessen Coniunct in unendlicher Ferne

liegt; jede Symptose ist als ein Doppelpunkt zu betrachten, in welchem zwei conjugirte Vereinigungspunkte coïncidiren.

Da das Verhältniß zwischen Bildgröße und Größe des Objects, d. h. die sogenannte Vergrößerung, von den conjugirten Vereinigungsweiten  $p$  und  $p'$  abhängt, welche bezw. von  $E$  und  $E'$  abgezählt werden, so folgt, daß bei Symptosen mit der Identität des Platzes nur dann auch Identität der Größe verknüpft ist, wenn die beiden Größen in der Symptose gleich werden. Unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Zeichen (+ die aufrechte, — die umgekehrte Lage des Bildes ausdrückend) ergibt sich für die Vergrößerungszahl  $m$  der Ausdruck

$$- \frac{p'}{p} = m$$

Aus dem obigen allgemeinen Ausdruck für den Ort symptotischer Punkte erhalten wir aber für die eine Symptose

$$\begin{aligned} p = q &= -\frac{1}{2}\varepsilon + \sqrt{\varepsilon(\frac{1}{4}\varepsilon + f)} \\ -p' = q + \varepsilon &= +\frac{1}{2}\varepsilon + \sqrt{\varepsilon(\frac{1}{4}\varepsilon + f)} \end{aligned}$$

und für die andere

$$\begin{aligned} p = q' &= -\frac{1}{2}\varepsilon - \sqrt{\varepsilon(\frac{1}{4}\varepsilon + f)} \\ -p' = q' + \varepsilon &= +\frac{1}{2}\varepsilon - \sqrt{\varepsilon(\frac{1}{4}\varepsilon + f)} \end{aligned}$$

und somit die Vergrößerungszahl für jene

$$m = \frac{\sqrt{\left(4\frac{f}{\varepsilon} + 1\right)} + 1}{\sqrt{\left(4\frac{f}{\varepsilon} + 1\right)} - 1}$$

und für diese

$$m' = \frac{\sqrt{\left(4\frac{f}{\varepsilon} + 1\right)} - 1}{\sqrt{\left(4\frac{f}{\varepsilon} + 1\right)} + 1}$$

mithin

$$m' = \frac{1}{m},$$

d. h. im Allgemeinen haben in beiden Symptosen die Vergrößerungsverhältnisse gleiche Zeichen und sind einander

reciprok; es haben in beiden zugleich Bild und Object gleiche oder entgegengesetzte Stellung, und einem  $m$ mal größeren Bilde der einen entspricht ein  $m$ mal kleineres Bild (jederzeit mit dem Object verglichen) der anderen Symptose

Für die obigen fünf Specialfälle ergibt sich nunmehr:

1) Wenn  $\varepsilon = 0$ , so wird  $q = q + \varepsilon$  und  $m = m' = 1$ . Bild und Object haben außer dem gleichen Platz auch gleiche Lage und gleiche Gröfse, sind also — wie auch an sich klar ist — vollkommen congruent.

2) Wenn  $\varepsilon$  und  $f$  gleiche Zeichen haben, so sind  $m$  und  $m'$  beide positiv und  $m' = \frac{1}{m}$ . Bild und Object haben gleichen Ort und gleiche Lage, aber ungleiche Gröfse; in der einen Symptose erscheint das (aufrechte) Bild in demselben Verhältnifs vergrößert, wie in der andern verkleinert.

3) Haben  $\varepsilon$  und  $f$  ungleiche Zeichen und ist  $f < \frac{1}{4}\varepsilon$ , so sind  $m$  und  $m'$  beide negativ und  $m' = \frac{1}{m}$ . Bild und Object haben gleichen Ort, aber umgekehrte Lage und ungleiche Gröfse; in der einen Symptose erscheint das (umgekehrte) Bild in demselben Verhältnifs vergrößert, wie in der andern verkleinert.

4) Bei ungleichen Zeichen von  $\varepsilon$  und  $f$ , und  $f = \frac{1}{4}\varepsilon$  wird  $m = m' = -1$ . Bild und Object in der Symptose haben gleichen Ort, gleiche Gröfse, aber umgekehrte Stellung.

5) Bei ungleichen Zeichen von  $\varepsilon$  und  $f$ , und  $f > \frac{1}{4}\varepsilon$  findet keine Symptose statt und die Werthe für  $m$  und  $m'$  werden imaginär.

Das zusammengesetzte Mikroskop mag als ein dem dritten Fall entsprechendes Beispiel angeführt werden, in welchem  $\varepsilon$  positiv,  $f$  negativ, und  $f$  gewöhnlich bedeutend kleiner als  $\frac{1}{4}\varepsilon$  ist<sup>1)</sup>. Es sey z. B. die Brennweite des

1) Vergl. meine Mittheilung auf der 31. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Göttingen. Amtl. Bericht 1860, S. 47.

ganzen in einem Mikroskop enthaltenen Systems von Linsen  $= -0,5$  Millimeter, dessen Interstitium  $= 200$  Millim., so findet sich für die Symptose  $m = -397,96$ . Das genau in der Ebene des Objects liegende umgekehrte virtuelle Bild ist alsdann linear 398 mal grösser als das Object.

Bei gewissen Vorkommnissen kann die Beobachtung der Symptose nutzbar gemacht werden. Die Messung solcher Grössen, welche mit derselben verknüpft sind, kann zur Bestimmung dioptrischer Constanten ebenso dienen, wie die Messung von conjugirten Vereinigungsweiten und Vergrößerungsverhältnissen. Die Ausführung dieser Seite des Gegenstandes aber, sowie auch die Ausdehnung der Untersuchung auf die Symptosen in solchen dioptrischen Systemen, wo — wie beim Sehorgan — die extremen Mittel ungleiche Brechungsindices besitzen, muß einer andern Gelegenheit vorbehalten bleiben.

### XIII. *Ueber die Umwandlung von Kalkspath in Aragonit; von F. Sandberger.*

Die Kenntniß dimorpher Zustände derselben Substanz beansprucht nicht bloß ein mineralogisches, sondern auch ein physikalisches Interesse. Sind auch die Ursachen der Dimorphie und der damit zusammenhängenden abweichenden physikalischen Erscheinungen der Körper noch in Dunkel gehüllt, so darf das nicht abhalten, alle in der Natur vorkommenden Fälle sorgfältig zu untersuchen und dabei die Hoffnung zu erhalten, daß dereinst aus der Gesammtheit dieser Beobachtungen ein Schluß auf die Ursache gezogen werden könne. So gründlich auch die Arbeiten von G. Rose<sup>1)</sup> und Senft<sup>2)</sup> die heteromorphen

1) Abhandl. d. Berlin. Acad. 1856 S. 1 ff. 1858 S. 65 ff. — Monatsber. 1860 S. 365.

2) Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. Bd. XIII, S. 263 ff.

Zustände des kohlen sauren Kalkes behandelt haben, so hat ersterer doch eine dahin gehörige Erscheinung nur unvollständig kennen gelernt, welche zu den interessantesten gehört und über welche ich daher einige in den Jahren 1853 bis 1866 gemachte Beobachtungen mittheilen will. Es ist die Umwandlung von Kalkspath in Aragonit. Sie tritt noch seltener auf, als der umgekehrte Fall, den ich an Praebtstücken der unter meiner Leitung stehenden akademischen Mineralien-Sammlung von Gicgenti und Neusohl sehr vollständig studiren konnte, denn Rose, der sicher über ein sehr reiches Material zu verfügen hatte, erwähnt nur eines einzigen hierher gehörigen Kalkspaths von unbekanntem Fundorte <sup>1)</sup>, welchen er mit folgenden Worten beschreibt. »Die Krystalle haben die Form des ersten spitzeren Rhomboëders und sind nach der schiefen Diagonale gestreift. Sie sind aber von einer Menge feiner schneeweißer Risse oder Gänge durchzogen, von denen viele in untereinander paralleler Richtung sich in Linienentfernung wiederholen, die aber durch andere in den verschiedensten Richtungen verbunden werden, so daß die Gruppe dadurch an der Oberfläche in eine Menge kleiner eckiger Felder getheilt erscheint. Ins Innere dringen die kleinen Gänge gar nicht weit ein, sind aber hier durch trübe Streifen fortgesetzt, die die ganze Masse durchsetzen und so auch hier eine Menge kleiner durchsichtiger Partien begrenzen. Die Masse der kleinen oberflächlichen Gänge ist erdig, betrachtet man sie aber unter dem Mikroskop, so erscheint sie aus lauter kleinen Prismen zusammengesetzt, die wie Aragonit aussehen; auch besteht sie, einigen angestellten Versuchen nach, aus kohlen saurer Kalkerde, ist daher wahrscheinlich Aragonit. Ob die trüben Streifen im Innern schon eine anfangende Umänderung in Aragonit sind, wage ich nicht zu entscheiden, doch möchte schon der an der Oberfläche wahrscheinliche Aragonit vermuthen lassen, daß das Ganze eine Kalkspath-Gruppe in anfangender Umänderung in Aragonit sey. Daß die Gruppe

1) Abhandl. Berl. Akad. 1856. S. 66.

nur unvollständig umgeändert ist, könnte vielleicht ein Grund seyn, daß sie erhalten ist, denn es wäre möglich, daß vollständig ausgebildete Pseudomorphosen nur deshalb nicht beobachtet sind, weil sie sich eben nicht erhalten konnten und darum nicht vorkommen«. Die Zurückhaltung, mit welcher sich G. Rose über diese Erscheinung ausspricht, war gewiß sehr motivirt, die nachfolgenden Beobachtungen werden aber zeigen, daß seine Vermuthung der Existenz von Paramorphosen von Aragonit nach Kalkspath vollständig begründet ist.

Im Jahre 1853 kamen zuerst ziemlich große Kalkspath-Krystalle ( $R^a$ . —  $2R$ ) aus Drusenräumen des Basalts der Braunkohlengrube Alexandria bei Höhe auf dem Westerwalde in meine Hände, welche trübe und von gelblich-weißer Farbe waren und beim Zerschlagen sich ganz und gar aus einer Anzahl regelmäßig um die Hauptaxe des Kalkspaths gruppirter, locker auf einander gelagerter spießiger Stückchen bestehend erwiesen. Dieselben erscheinen unter dem Mikroskope bei 120facher Vergrößerung aus Aggregaten kleinerer Krystalle zusammengesetzt, deren domatische Enden (vermuthlich  $2P \propto .0P$ ), parallel oder irregulär gelagert an den Seiten und Enden der Spiefse hervorragen. Sie zeigten nur in zwei parallelen Richtungen, hier aber sehr deutlich, Spaltbarkeit. Im Glühröhrchen blähten sie sich auf und zerfielen, vor dem Löthrohr brannten sie sich nach momentaner Schwärzung unter starkem Leuchten rasch kaustisch und zeigten dabei deutlich die Färbung der Kalkflamme. In Salzsäure lösten sie sich mit starkem Brausen auf und in der Flüssigkeit konnte lediglich Kalk nebst einer äußerst kleinen Quantität Magnesia nachgewiesen werden. Die Spiefse waren also kohlen-saurer Kalk und zwar Aragonit, in welchem mehrfach kleine Mengen von Magnesia nachgewiesen worden sind<sup>1)</sup>. Es handelt sich hier unzweifelhaft um eine Paramorphose von Aragonit nach Kalkspath.

Frischer Kalkspath kommt öfter auf einer dünnen Schicht

1) Breithaupt, Berg- und Hüttenmänn. Zeitung XXIV, S. 319.

Tachylit aufgewachsen und von Chabasit-Rhomboëdern überzogen in demselben Gesteine in zahlreichen identisch ausgebildeten Krystallgruppen von hellgelblicher Farbe, lebhaftem Glanze der Spaltungsflächen und in kleineren Partikeln vollkommen durchsichtig vor. Andere lassen bereits eine Trübung an der Oberfläche bemerken, auf welche Rose's oben angeführte Beschreibung genau paßt, und die ich als Beginn des Umwandlungs-Processes ansehe. Der Kalkspath enthält neben organischer Substanz ebenfalls sehr kleine Mengen von Magnesia. Ganz dieselbe Erscheinung zeigt eine scalenoëdrisch ( $R^o$ ) krystallisirte Druse aus dem porphyrartigen Basalte von Härtlingen bei Westerburg auf dem Westerwalde, in welchem Augit und Hornblende neben einander und zum Theil mit einander verwachsen ausgeschieden sind, wie ich vor längerer Zeit in diesen Annalen <sup>1)</sup> nachgewiesen habe. Das Verhalten der strahligen Massen unter dem Mikroskope und gegen Reagentien ist genau, wie bei dem Vorkommen der Grube Alexandria. Gelblicher, oft von Chabasit überzogener Kalkspath ist in anderen Drusen des Basalts ebenfalls nicht selten. Das specifische Gewicht des völlig frischen Kalkspaths sowohl als das des aus der Umwandlung hervorgegangenen Aragonits wurde auf meine Bitte von einem ausgezeichneten jungen Physiker, Hrn. Professor Dr. E. Voit, mit der größten Sorgfalt zuerst an ganzen Stückchen, dann an feinem Pulver bestimmt. Es ergab sich, wie folgt

	Kalkspath	Aragonit
In ganzen Stückchen	2,721	2,719
Als sehr feines Pulver	2,715	2,898

Die niedere Zahl für den Aragonit in ganzen Stückchen erklärt sich hinreichend aus der oben geschilderten Beschaffenheit desselben unter dem Mikroskope, d. h. der Existenz zahlreicher leerer Kanälchen zwischen den Spießsen. Wenn aber auch die des feinen Pulvers, 2,898 die für den Aragonit gewöhnlich angenommene Zahl 2,93 — 2,95 nicht erreicht, so darf man nicht übersehen, daß viele Aragonite

1) Bd. LXXXIV, S. 453.

Strontian enthalten; welcher das specifische Gewicht des rhombischen kohlensauren Kalkes merkbar erhöhen muß, da Strontianit nicht unter 3,6 herabgeht, ferner das Breithaupt schon früher für krystallisirten Aragonit von Leogang 2,91 und neuerdings für eine 2,49 Proc. kohlensaure Magnesia enthaltende Varietät nur 2,839 bis 2,841 gefunden hat.

Sieht man von der äußerst geringen Menge von organischer Substanz und Magnesia in dem Kalkspath und Aragonit von Härtlingen ab und bestimmt das Atomvolum bei der auf Grund der Annahme von reinem kohlensauren Kalk und der für das Pulver gefundenen specifischen Gewichte, so ergibt sich für

Kalkspath	Aragonit
36,9	34,6

eine hinreichend große Differenz, um die unvollständige Erfüllung des Raums des Kalkspathkrystals durch die Aragonit-Aggregate, resp. die Bildung zahlreicher äußerst kleiner leerer Zwischenräume zwischen den Spießchen, zu erklären.

Endlich ist mir die Umwandlung auch noch sehr ausgezeichnet aus den Drusen des Dolerits (Anamesits) von Steinheim bei Hanau bekannt geworden, woher G. Rose<sup>1)</sup> Aragonit nicht kannte, während Blum<sup>2)</sup> von demselben Orte ausgezeichnete Pseudomorphosen von Sphärosiderit nach ihm beschrieb, die auch mir in einer großen Zahl von Stücken vorliegen. Die paragenetische Reihe in den Steinheimer Drusen gestaltet sich nach meinen, an einem großen Beobachtungsmaterial gemachten Erfahrungen, wie folgt:

- 1) *Gelblichweißer Kalkspath* ( $\frac{8}{7}$  R.) mehrfach in verschiedenen Stadien der Umwandlung zu Aragonit. Die umgewandelten Krystalle sind hier und da von einer bräunlichgrauen Quarzhaut überzogen und dann nicht weiter verändert.

1) Abhandl. Berlin. Akad. 1856, S. 34.

2) Pseudomorphosen III. Nachtr. S. 251.



- 2) *Sphärosiderit* pseudomorph nach Aragonit<sup>1)</sup>, ebenfalls in allen Stadien.
- 3) Kugeliger und traubiger *Sphärosiderit*, seltener einzelne frei ausgebildete Krystalle ( $4R.0R$ )<sup>2)</sup>.
- 4) Milchweißer kugeliger und in kleinen, öfter sattelförmig gekrümmten Rhomboëdern ( $R$ ) krystallisirter Bitterspath<sup>3)</sup>.
- 5) *Brauneisenstein* pseudomorph nach *Sphärosiderit*.
- 6) *Hyalit* (sehr selten auch frischer Eisenkies).

Die Erscheinungen, welche sich bei 1 darbieten, sind gänzlich identisch mit den oben beschriebenen, namentlich besteht auch der Aragonit unter dem Mikroskope aus denselben mit domatischen Enden besetzten Spielfschen. Die Umwandlung von Kalkspath in Aragonit ist auch hier von außen nach innen erfolgt.

Von Interesse erscheint der Nachweis, daß sie in dem frühesten Stadium der Ausfüllung der Drusenräume, vor der Abscheidung des kohlensauren Eisenoxyduls geschehen ist, während ein zweiter kalkhaltiger, in vielen Drusen ganz fehlender Absatz, der Bitterspath, erst nach dem *Sphärosiderit* gebildet wurde.

In der Analyse des grauen Gesteins, welches ich für die frischeste Varietät des Dolerits halten muß, von Prölls<sup>4)</sup> sind 9,17 Proc. Ca und nur 0,77 Proc. H angegeben, während in dem grünlichbraunen, welches am häufigsten *Sphärosiderit*drusen enthält, 7,84 Proc. Ca und 2,01 Proc. H vorkommen, also bereits 1,33 Proc. Ca ausgelaugt sind, eine

1) Die Beschreibung von Blum überhebt mich jeder weiteren Aeußerung über diese Pseudomorphosen, da sie überaus getreu ist. Obwohl nun gewöhnlich die Umwandlung des Kalkspaths in Aragonit der in *Sphärosiderit* vorausgeht, so führt doch Blum (Pseudomorphosen S. 304 f.) einen Fall an, wo der Kalkspath direct in *Sphärosiderit* umgewandelt ist.

2) Von mir beschrieben (Nass. Jahrb. IX, 2, S. 48) 1853.

3) Kalkspath, welchen Rose über dem *Sphärosiderit* gefunden hat, ist mir nicht zu Gesicht gekommen.

4) Jahrb. f. Mineral. 1865, S. 284.

Menge, welche hinreicht, um die spärlich vorkommenden Kalkspathdrusen zu erklären. Es blieb dann noch Kalk genug übrig, um Bitterspath zu bilden, für welchen fast sämtliche Magnesia noch verfügbar war, da sich im ersten Gesteine 7,10 Proc., in dem zweiten 8,67 Proc. finden und nach Stromeyers Analyse der Sphärosiderit nur 0,1484 Proc. davon enthält.

Anhaltspunkte zu einem Schlusse auf die Ursache der Umwandlung des Kalkspaths in Aragonit liefert leider das Steinheimer Vorkommen ebensowenig, als die anderen. Dafs eine Temperatur-Änderung nicht die Veranlassung gewesen ist, scheint aus dem ganz gleichen Zustande des Gesteins in der Umgebung von umgewandelten, wie von solchen Drusen, die mit frischem Kalkspath erfüllt sind, mit Sicherheit geschlossen werden zu dürfen.

Für jetzt mufs daher genügen, die Thatsache festgestellt zu sehen, dafs sich Kalkspath mit Erhaltung der Form von aussen nach innen in ein Aggregat von Aragonit-Nadeln umändern kann, dafs dabei dem Verhältnifs der Atomvolumina entsprechend der Raum des ursprünglichen Krystalls nicht vollständig erfüllt bleibt, endlich, dafs dieser Procefs vorerst nur in Drusen basaltischer Gesteine zur Beobachtung gelangt ist.

Würzburg, am 25. October 1866.

---

**XIV. Zu Hrn. Brezina's Vorschlag einer Modification des Stauroskops;  
von Fr. v. Kobell.**

---

**H**r. Aristides Brezina hat in dies. Ann. (Bd. CXXVIII, No. 7, S. 446) einige Bemerkungen über mein Stauroskop mitgetheilt und giebt an, dafs beim Gebrauche der auf der Trägerplatte fixirte und gehörig eingestellte Krystall bis zum Erscheinen des schwarzen Kreuzes gedreht und der

Winkel am Theilkreis abgelesen, dann aber der Drehcylinder herausgenommen, die Platte sammt Krystall umgedreht und wieder abgelesen wird. Von letzterem Verfahren findet sich nichts in meinen betreffenden Abhandlungen, die Hr. Brezina nicht zu kennen scheint (sie sind enthalten in den Münchener Gelehrten Anzeigen und Bulletins der Akademie sowie in diesen Annalen von 1855 und 1856). Die Controle des Winkels geschieht einfach durch das Drehen nach links und rechts, wobei sich die Winkel zu  $90^\circ$  ergänzen müssen, das beschriebene Umkehren scheint ganz überflüssig zu seyn. Was die vorgeschlagene Verbesserung des Stauroskops betrifft, so will ich nur aufmerksam machen, daß alle offenen Polarisationsapparate, wie sie gewöhnlich gebraucht werden, ein Beobachten sehr kleiner Krystallplatten wegen des überall zutretenden Lichtes nicht gestatten, und es dürfte ein Vorzug des von mir construirten Stauroskops seyn, daß dieser Uebelstand vermieden worden ist.

---

**XV. Bemerkungen zum letzten Aufsatz von  
Hrn. F. Pfaff;  
von Hrn. Des Cloiseaux.  
(Briefliche Mittheilung.)**

---

Die Angaben des Hrn. Pfaff (Ann. Bd. 127, S. 150), der nur die älteren Index-Bestimmungen von Wollaston, Herschel und Brewster anführt, und dagegen die von Grailich, v. Lang, Schrauf und mir unberücksichtigt läßt, sind mehrfach unrichtig.

*Analcim*,  $n = 1,595$  ist viel zu stark, denn ich habe in meinem *Manuel de minéralogie*  $n = 1,487$  (für rothe Strahlen) gegeben.

*Boracit*,  $n = 1,755$  scheint auch zu stark zu seyn, verglichen mit der älteren Zahl von Brewster, und noch

mehr mit der von mir i. J. 1864 in d. *Ann. d. mines* gegebenen 1,667 (gelbe Strahlen).

*Apophyllit*,  $\omega = 1,515$ ;  $\varepsilon = 1,516$ , zu schwach gegen die Herschel'sche Zahlen, und gegen die Werthe  $\omega = 1,5317$ ;  $\varepsilon = 1,5331$  (rothe St.) in meinem Manuel.

*Melkit*,  $\omega = 1,519$ ;  $\varepsilon = 1,512$  zu schwach gegen die von Schrauf  $\omega = 1,539$ ,  $\varepsilon = 1,511$  (gelb)<sup>1)</sup> und von mir (*Ann. de min.* 1857)  $\omega = 1,541$ ,  $\varepsilon = 1,518$  (gelb) gegebenen Zahlen.

*Idocras*;  $\omega = 1,712$ ;  $\varepsilon = 1,744$ , unmögliche Zahlen, da der Krystall *negativ* ist, also  $\omega > \varepsilon$  seyn muß. Ich gab in meinem Manuel für den von Ala in Piemont  $\omega = 1,719$ ;  $\varepsilon = 1,717$  (gelb)

*Korund*,  $\omega = 1,835$ ;  $\varepsilon = 1,786$ , unmögliche Zahlen. Miller fand  $\omega = 1,769$ ,  $\varepsilon = 1,762$  und ich (*Ann. de Bureau d. longitudes*)  $\omega = 1,7676$  bis 1,7682,  $\varepsilon = 1,7594$  bis 1,7598 (gelb):

*Cassiterit*,  $\omega = 1,912$ ,  $\varepsilon = 1,856$ , unmögliche Zahlen, weil der Krystall *positiv* ist, also  $\omega < \varepsilon$  seyn muß.

*Proustite* (Lichtes Rothgültigerz)  $\omega = 2,798$ ;  $\varepsilon = 2,962$ , unmögliche Zahlen, da der Krystall *negativ* ist, also  $\omega > \varepsilon$  seyn muß. Fizeau fand für das rothe Antimonialsilber (*Pyrargyrit*)  $\omega = 3,084$ ;  $\varepsilon = 2,881$  (rothe St.), Zahlen, welche im *Ann. d. bureau d. longitudes* f. 1867 erscheinen werden.

Hieraus erhellt, daß wenn auch das Verfahren des Hrn. Pf. auf Substanzen wie Glas, Flußspath usw. anwendbar ist, es doch nicht auf die meisten Krystalle paßt, besonders wenn die Polarisation unvollkommen ist und nicht mit großer Genauigkeit bestimmt wird.

1) Sitzungsberichte d. Wiener Akad. 1860.

---

I. *Ueber die Deville'sche Dissociationstheorie;*  
*von Dr. H. W. Schroeder van der Kolk.*

---

Vor Kurzem hat Hr. H. Sainte Claire-Deville in einer ausführlichen Abhandlung <sup>1)</sup> die verschiedenen Versuche beschrieben, auf welche er seine Theorie der Dissociation gründet. Es werden hier die sorgfältigen und mühevollen Versuche des gelehrten Verfassers beschrieben, und deutlich wird angegeben, was man unter Dissociation verstehen soll, — von um so größerem Interesse, da diese Theorie mehr und mehr in die Chemie eingebürgert zu werden scheint.

Auch in anderer Hinsicht ist die Abhandlung von Interesse. Es erhebt der Verfasser seine Stimme gegen die vielen Scheinerklärungen, mit welchen man sich so oft in der Chemie begnügt hat; mit Recht bemerkt er, daß Affinität ein sehr unbestimmter Begriff ist, woraus sich nichts mit Nothwendigkeit deduciren lasse (p. 258); das nämliche gelte vom *Status nascens* und von der katalytischen Kraft, welche Deville mit vollem Rechte nennt: *cause de phénomènes très-obscurs, et qui selon moi le deviennent davantage, si on les rapporte en bloc à une cause entièrement inconnue*. So an einer anderen Stelle, p. 306: *si au lieu d'étudier des causes occultes, qui nous échappent et quelquefois nous égarent, nous nous bornons à rechercher leurs effects . . . ., nous pouvions espérer de faire profiter la chimie des réformes, que la mécanique de la chaleur doit aux physiciens modernes*.

Gewiß ist es sehr zu würdigen, wenn ein Chemiker,

1) *Leçons sur la dissociation. Société chimique de Paris. 1864 — 65.*

wie Hr. Deville, seine Stimme erhebt gegen diese inhaltsleeren Begriffe, und die theoretische Chemie von einem sie irre leitenden Wege zurückzuführen versucht.

Indessen kann ich mich im Allgemeinen mit der Theorie des geehrten Verfassers nicht einverstanden erklären. Zwar bemerkt Hr. Deville selbst, p. 373: *»je n'ai pas la prétention de considérer comme définitives les interprétations que j'ai données à des faits établis sans préventions théoriques, je ne dis pas sans idées préconçues.* Indessen ist die Dissociation als ziemlich fertiger Begriff schon in vielen Abhandlungen und sogar in Lehrbüchern<sup>1)</sup> als Erklärungsmittel angewandt worden. Hier scheint sie jedoch oft, wie die Affinität, in eine Scheinerklärung zu entarten, was ich um so eher glaube, als ich einige, meiner Meinung nach, schwache Punkte der Theorie nirgendwo hervorgehoben sehe.

Es läßt sich die Dissociationstheorie in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. Aus der Verbrennungswärme zweier Gase und der specifischen Wärme des Compositums läßt sich die Temperatur der Flamme berechnen. So findet man als berechnete Temperatur der Knallgasflamme 6880°. Deville meint nun, daß Wasserdampf bei dieser Temperatur gar nicht existiren könne; daß dagegen die Zerlegungstemperatur von Wasserdampf etwa 2500° betrage. Der Wasserdampf in der Flamme könne also keine höhere Temperatur haben. Ähnliches würde bei anderen Gasen stattfinden. Es liegt also die Zerlegungstemperatur unter der berechneten Temperatur der Flamme.

2. Diese Zerlegungstemperatur ändert sich mit dem Drucke, und ist in dieser Beziehung der gleichfalls vom Druck abhängigen Condensationstemperatur der Dämpfe analog.

3. Sey diese Temperatur beim Druck einer Atmosphäre für Wasserdampf =  $t$ , wie die Condensationstem-

1) Naquet, *Principes de chimie* 1865, p. 5. — Riche, *Leçons de chimie* T. I, p. 145.

peratur in diesem Falle  $100^{\circ}$  ist. Wird nun ein Gefäß, worin im Anfange Wasserdampf von  $100^{\circ}$  unter dem Druck einer Atmosphäre sich befindet, zu einer niederen Temperatur abgekühlt, so condensirt sich Wasserdampf; im umgekehrten Fall wird ein Theil des Wassers verdampfen. Man hat dann eine *évaporation ou transformation partielle d'un liquide en vapeur*. In Analogie hiermit nimmt Deville an, daß unter  $t^{\circ}$  Wasserdampf sich theilweise zerlegt in Knallgas; es soll sich dann im Dissociationszustande, oder *état de décomposition partielle* befinden.

4. Der Grad dieser Dissociation wird dann mittelst einer Zahl angegeben, welche in Analogie mit der Dampfspannung die *tension de dissociation* genannt wird. Hat nämlich der Wasserdampf sich theilweise zerlegt, befindet sich also im Gefäße Wasserdampf und Knallgas, und ist der Totaldruck einer Atmosphäre gleich, so berechnet er den partiellen Druck des gebildeten Knallgases und nennt diesen die *tension de dissociation* des Knallgases bei dieser Temperatur.

Es wird also eine vollständige Analogie zwischen Condensation und chemischer Verbindung angenommen <sup>1)</sup>).

1) Ich halte mich hier strenge an die Deville'sche Definition. Der Ausdruck Dissociation hat aber bei verschiedenen Verfassern durchaus nicht die nämliche Bedeutung, wiewohl immer die Deville'sche Theorie damit gemeint ist. So findet man in: »*Les Mondes*, 31. Mai 1866, p. 197« in einer Mittheilung von Secchi: *La masse du soleil doit consister non seulement en matière à l'état de gaz, mais même à un état que les chimistes appellent dissociation, c'est-à-dire à l'état où les corps sont sous leur forme élémentaire et simple, mais où ils ne se combinent pas, parcequ'ils en sont empêchés par leur température élevée.*

In der nämlichen Lieferung p. 212 sagt Hr. Deville in einer Mittheilung einiger Dissociationsversuche: *que tous ce corps sont soumis à la loi de décomposition successive ou dissociation*. Auch dieser Ausdruck ist nicht identisch mit der oben angegebenen Definition einer *décomposition partielle*.

Im Allgemeinen vermißt man bei dieser Theorie öfters die mathematische Strenge, und daraus läßt sich die schwankende Terminologie erklären.

## I.

Deville hat mittelst einiger Versuche zu beweisen sich bestrebt, daß die Zerlegungstemperatur unter der berechneten Temperatur der Flamme liegen soll. Diese Versuche sind aber ganz überflüssig, wenn es sich nur darum handelt, nachzuweisen, daß die erstgenannte Temperatur unter der letzten liege, denn dieß läßt sich *a priori* aus folgender Betrachtung ableiten.

Ich nehme mit Deville an, daß alle Körper bei hinreichender Erhitzung in ihre Componenten sich zerlegen. Dieß fängt nothwendig bei einer für jeden Körper unveränderlichen Temperatur an; mag nun diese vom Druck abhängen: bei dem nämlichen Druck muß sie immer dieselbe seyn. Diese sey die Zerlegungstemperatur genannt.

Die Temperatur der Flamme läßt sich aus der Verbrennungswärme der Componenten und der specifischen Wärme des Compositums berechnen, wenn man annimmt, die entwickelte Wärme werde sämmtlich zur Temperaturerhöhung des gebildeten Gases verbraucht, und die specifische Wärme ändere sich nicht bei höheren Temperaturen, was in vielen Fällen nahe der Fall seyn mag. So entwickelt 1 Grm. H mit 8 Gr. O 29413 Wärme-Einheiten (diese Einheit bezogen auf 1 Gr. Wasser), und also 1 G. Knallgas  $\frac{29413}{9} = 3268$  Einheiten. Sey die specifische Wärme von Wasserdampf  $= 0,475$ , so findet sich die Temperatur  $= \frac{3268}{0,475} = 6880^\circ$ .

Bei der Verbindung von 1 Gr. H mit 35,5 Gr. Chlor entwickeln sich 23783 Wärme-Einheiten; die spec. Wärme von ClH ist  $= 6,760$ ; man findet also  $\frac{23783}{36,5 \times 6,760} = 3518^\circ$ .

Für die Flamme von Kohlenoxyd und Sauerstoff ergiebt sich  $7067^\circ$ .

Hierbei ist aber vorausgesetzt, daß die Temperatur der Componenten vor der Verbindung  $= 0^\circ$  ist, daß z. B. Knallgas von  $0^\circ$  mittelst eines einzelnen elektrischen Funkens dessen Wärmeentwicklung wir vernachlässigen können,



sich in Wasserdampf umsetze. Ist aber diese Temperatur vor der Verbindung eine andere, so ändert sich hiermit zugleich die berechnete Temperatur der Flamme.

Sey  $k$  die entwickelte Wärme bei der Verbindung von 1 Gr. H mit 35,5 Gr. Chlor zu 36,5 Gr. ClH;  $a$  die absolute Menge an Energie des Gemenges der Componenten,  $b$  die des Compositums, beide bei  $0^\circ$ , so hat man die Gleichung <sup>1)</sup>

$$a = k + b \text{ oder } a - b = k.$$

Die specifischen Wärmen sind (Clausius, Abhandlungen über die Mechanische Wärmetheorie S. 296) pro Grm. verglichen mit Wasser:

H	3,409
Cl	0,1210
ClH	0,1852

und also pro Aequivalent:

1	Grm. H	3,409	} 7,704
35,5	» Cl	4,295	
36,5	» ClH	6,760	

Bei  $t^\circ$  findet man also die Verbindungswärme:

$$k' = a + 7,704t - (b + 6,760t) \\ = a - b + 0,944t = k + 0,944t,$$

was schon früher von Kirchhoff, und wie es scheint, am ersten von Watt <sup>2)</sup> gezeigt wurde. Die berechnete Temperatur  $T$  der Flamme wird jetzt:

$$T = t + \frac{k + 0,944t}{6,760}, \text{ während sie für } t=0^\circ \text{ ist: } \frac{k}{6,760} = 3518^\circ.$$

So findet man für

$$\begin{array}{ll} t = 100^\circ & T = 3632 \\ t = 1000^\circ & T = 4658. \end{array}$$

Dies Resultat ändert sich fast nicht, falls die Verbindungswärme von der Temperatur unabhängig ist. In diesem Falle würde die Differenz  $T - t$  immer  $= 3518^\circ$  seyn.

Die berechnete Temperatur

$$T = t + \frac{k + 0,944t}{6,760} = t + 3518 + 0,139t$$

1) Pogg. Ann. Bd. 122, S. 441.

2) Phil. Mag. April 1865, p. 279.

ist also eine Function von  $t$ , und es kann, wenn wir die Zerlegungstemperatur  $\tau$  nennen,  $T <$ ,  $=$  oder  $> \tau$  seyn. Ist  $T < \tau$ , so hat die Flamme die Temperatur  $T$ ; wenn dagegen  $T =$  oder  $> \tau$  ist, so wird das gebildete Gas in der Flamme nicht die Temperatur  $T$ , sondern  $\tau$  haben. Wäre z. B. bei  $\text{ClH}$   $\tau = 4000^\circ$ , so würde für  $t = 0^\circ$ , die Temperatur der Flamme  $= 3518$  seyn; für  $t = 1000^\circ$  dagegen nicht  $= 4658$ , sondern  $= 4000^\circ$ .

Es muß also bei jeder Verbrennung unter geeigneten Umständen der Fall eintreten, daß die Temperatur der Flamme unter der berechneten liegt. Man denke sich ein mit äquivalenten Mengen Chlor und Wasserstoff gefülltes Gefäß, und bei einer Temperatur, welche die Zersetzungstemperatur  $\tau$  übertrifft. Sobald jetzt die Abkühlung bis  $\tau$  fortgeschritten ist, wird sich Chlorwasserstoff bilden, und es wird die Temperatur erst weiter sinken können, nachdem die ganze Masse sich verbunden hat. Bei der Verbindung wird Wärme frei; dennoch haben wir nicht anzunehmen, daß die Temperatur höher als  $\tau$  steigen werde, da dies sich aus Analogie mit der Condensation erklären läßt. Beim Druck einer Atmosphäre findet diese regelmäßig statt bei  $100^\circ$  und bei fortwährender Wärmeentwicklung. In beiden Fällen schreitet die Wirkung in dem Maasse fort, als Wärme vom Gefäß abgegeben wird.

Bei Chlorwasserstoff wird überdies der Druck in einem geschlossenen Gefäß während der Verbindung sich nicht ändern, da während der Bildung dieser Gase aus den Componenten das Volumen sich nicht ändert. Wo aber Contraction stattfindet, wie bei Knallgas, kann diese auf das thermische Verhalten von Einfluß seyn.

Bei weiterer Abkühlung bleiben die Gase verbunden, bis zuletzt Condensation stattfindet.

Bringt man die einzelnen bis nahe zur Zersetzungstemperatur  $\tau$  erhitzten Gase z. B.  $\text{Cl}$  und  $\text{H}$  zusammen, so bildet sich etwas  $\text{ClH}$ ; die freiwerdende Wärmemenge erhitzt aber das Gemisch bald bis  $\tau$ , und die weitere Ver-

bindung wird erst unter Fortführung von Wärme stattfinden können.

Bei Erhitzung eines Gemisches von Cl und H wird die Verbindung erst bei einer gewissen Temperatur stattfinden, welche man die Verbindungstemperatur  $\vartheta$  nennen kann. Bei unverändertem Druck sind sodann  $\vartheta$  und  $\tau$  zwei für jedes Gas absolut constante Temperaturen.

Zwischen  $\vartheta$  und  $\tau$  verbinden sich die Gase direct, unter  $\vartheta$  kann man sich die Verbindung mittelst eines elektrischen Funkens hervorgerufen denken.

Sey  $t$  die Temperatur des Gemenges, so wird die Menge der gebildeten Säure (wenn keine Wärme fortgeführt wird) steigen mit der Differenz  $\tau - t$ .

Wie groß diese Menge ist, läßt sich leicht berechnen. Es seyen in einem für Wärme undurchdringlichen Gefäß 1 Gr. H und 35,5 Gr. Chlor von der Temperatur  $t$ ; es tritt dann zugleich Verbindung ein, wenn  $t$  zwischen  $\vartheta$  und  $\tau$  liegt. Liegt  $t$  unter  $\vartheta$ , so denke man sich die Verbindung mittelst des elektrischen Funkens hervorgerufen.

Es verbinde sich nun der Theil  $x$  der Masse; es bilden sich  $36,5x$  Grm. Salzsäure, indem  $(1-x)36,5$  unverbunden bleiben. Die Verbindungswärme ist bei  $t^0 = k + 0,944t$ ; also entwickelt sich die Wärmemenge  $36,5x(k + 0,944t)$ .

Diese Wärme erhitzt  $36,5x$  Salzsäure und  $(1-x)36,5$  des Gemisches von  $t$  bis  $\tau$ , wofür erforderlich sind die Wärmemengen:

$$36,5x(\tau - t) 6,760 \text{ und } 36,5(1-x)(\tau - t) 7,704,$$

Man hat also die Gleichung:

$$36,5x(k + 0,944t) = 36,5x(\tau - t) 6,760 \\ + 36,5(1-x)(\tau - t) 7,704,$$

oder nach Reduction:

$$x(k + 0,944t) = (\tau - t) [6,760x + (1-x) 7,704] \\ = (\tau - t) [7,704 - 0,944x],$$

woraus folgt:

$$x = \frac{(\tau - t) 7,704}{k + 0,944\tau} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

$k$  ist hier nahe  $= 23783$ .

Für  $t = \tau$  ist  $x = 0$ ; es findet keine Verbindung statt.

Die ganze Masse verbindet sich wenn  $x = 1$  ist; dann hat man:

$$(\tau - t) 7,704 = k + 0,944 \tau,$$

woraus man ableitet:

$$\tau = t + \frac{k + 0,944 t}{6,760},$$

welche Formel mit der oben für die berechnete Temperatur  $T$  gefundenen zusammenfällt. Sobald also  $T = \tau$  ist, und *a fortiori* wenn  $T < \tau$ , verbindet sich die ganze Masse auf einmal.

Aus I. folgt, daß die Menge  $x$  sich berechnen läßt sobald die Zersetzungstemperatur bekannt ist, und umgekehrt. Deville setzt diese Temperatur beim Wasserdampf  $= 2500^\circ$  und findet sodann  $x = 0,44$ .

Es wird also in vielen Fällen nur eine partielle Verbindung stattfinden und erst bei Abkühlung die übrige Masse sich verbinden. Hierbei ist zu bemerken, daß Explosion nicht als Merkmal völliger Verbindung zu betrachten ist, da diese vom Druck abhängt, welcher, wenn einmal die Temperatur  $\tau$  erreicht ist, sich nicht mehr ändert bei der weiteren Verbindung, falls keine Contraction stattfindet, und bei stattfindender Contraction (Knallgas) sogar bei fortschreitender Verbindung abnimmt<sup>1)</sup>.

Obengesagtes bezieht sich auf Gase, welche bei der Zersetzung Wärme absorbiren. Findet das Entgegengesetzte statt, wie bei NO, so ist das Verhalten ein anderes. Es zerlegt sich dann plötzlich; eine partielle Zersetzung mittelst Erbitzung kann nicht stattfinden, da jedes sich zerlegende Theilchen die Zerlegung der Nachbartheilchen erregt. Gase, wie NO, ClO, JdH, welche zu dieser Gruppe gehören, können nicht mittelst einfacher Erhitzung aus den Componenten gebildet werden.

Est ist bei diesen Ableitungen die specifische Wärme bei constantem Drucke angewandt worden; die Resultate

1) Daß die Explosion schon der geringen Wärmeleitung wegen nicht momentan ist, hat Bunsen bemerkt. Gasometr. Methoden S. 257.

beziehen sich also auf den Fall einer Verbrennung unter constantem Drucke oder bei einer Verbindung in einem geschlossenen Gefäß, etwa auf ein Eudiometer, worin der Druck constant erhalten wird. Ist dagegen das Gefäß unveränderlich, so hätte man die spezifische Wärme bei constantem Volumen anzuwenden, was indessen auf das erhaltene Endresultat ohne wesentlichen Einfluß ist. Deswegen habe ich hier die Berechnung für diesen Fall nicht wiederholt.

Ich habe hier das physikalische Verhalten dieser Verbindungen etwas ausführlicher besprochen, da sich dies als nothwendige Folge bekannter Sätze ableiten läßt und bei der Prüfung der Dissociationstheorie von Werth ist.

Es hat nun Deville versucht diese Zersetzungstemperatur zu bestimmen. Wie er bemerkt, gelingt dieser Versuch nicht beim einfachen Durchführen der Gase durch eine erhitzte Röhre; die Gase mögen sich trennen: bei nachfolgender Abkühlung verbinden sie sich wieder. Es hat Deville deswegen folgendermaassen diese Temperatur zu bestimmen versucht. Es ist die berechnete Temperatur der Chlorwasserstoffflamme  $= 3518^{\circ}$ , wenn die Temperatur vor der Verbindung  $= 0^{\circ}$  ist; es sollte also Platin mit dem Schmelzpunkte  $2000^{\circ}$  darin schmelzen, was nicht der Fall ist. Ebenso sollte die Knallgasflamme eine Temperatur von  $6800^{\circ}$  haben, hat aber nach Deville nie eine höhere wie  $2500^{\circ}$ . Hieraus würde also folgen, daß die Zersetzungstemperatur von Salzsäure unter  $2000^{\circ}$ , von Wasserdampf bei etwa  $2500^{\circ}$  liegt.

Diese Versuche scheinen mir jedoch nicht einwurfsfrei. Hinsichtlich der Chlorwasserstoffflamme zeigt der Verfasser keineswegs, daß die Bemerkung Debray's<sup>1)</sup>, die Temperatur der Flamme müsse die Schmelztemperatur bedeutend übersteigen, da das glühende Platin viel Wärme ausstrahlt und also bei einer niederen Temperatur im thermischen Gleichgewicht ist, zur Erklärung dieser Differenz nicht hinreicht. Was die Wasserstoffflamme betrifft, so hat Deville

1) *Société de chimie, Paris 1861, p. 68.*

deren Temperatur, welche er  $= 2500^{\circ}$  fand, auf folgendem Wege bestimmt (p. 281): er schmilzt Platin in einem Kalkofen mittelst der Knallgasflamme, deren Temperatur der des Platins gleichgesetzt wird. Das Metall wird in Wasser geworfen und dessen Temperaturerhöhung bestimmt, woraus nach der Mischungsmethode sich die Temperatur des Platins berechnen läßt.

Deville giebt nicht an, wie er sich überzeugt habe, daß die Temperatur des Platins und der Knallgasflamme einander gleich sind. Freilich wird dieß nach langer Dauer nahe der Fall seyn; nimmt man aber mit Debray an, daß 180 Liter Knallgas zur Schmelzung eines Kilogrammes Platin erforderlich sind (bei  $2000^{\circ}$ ), so wird im Falle die Temperatur der Flamme  $6800^{\circ}$  beträgt, erst nach sehr langer Zeit das Metall diese Temperatur annehmen können. Wird nun das so geschmolzene Platin in Wasser geworfen, so wird (p. 330) immer etwas Wasser zersetzt; es bildet sich Knallgas, der bekannte Grove'sche Versuch. Hierbei wird aber eine beträchtliche Wärmemenge gebunden, was nicht in Rechnung gezogen zu seyn scheint, und wodurch die berechnete Temperatur des Platins jedenfalls zu niedrig ausfällt. Um wie viel, läßt sich nicht angeben, da die Quantität des entwickelten Gases nicht mitgetheilt wird. Vielleicht fand Deville diesen Einfluß unbeträchtlich; bei einem Fundamentalversuche wäre es aber von Wichtigkeit dieß anzugeben.

Wenn aber diese Versuche nicht als ganz unzweideutig zu betrachten sind, so scheint mir dennoch der oben angegebene Deville'sche Satz im Allgemeinen richtig.

Man kann also Folgendes behaupten:

*Bei jeder Verbrennung kann unter Umständen die Temperatur der Flamme unter der berechneten liegen.*

Die Versuche machen es wahrscheinlich, daß dieser Fall bei der Knallgasflamme für  $t = 0^{\circ}$  eintritt.

## II.

Die Zerlegungstemperatur betrachtet Deville als vom Druck abhängig. Man kann dieß freilich *a priori* nicht

unmöglich nennen; zum Beweise eines Satzes, der zum Ausgangspunkt einer Theorie gewählt wird, reicht aber die bloße Möglichkeit nicht hin.

Deville gründet den Satz auf die Analogie zwischen Condensation und chemischer Verbindung. Daß Analogie zwischen beiden Wirkungen stattfindet, haben wir oben bemerkt; in beiden Fällen wird Wärme frei, und die Condensation, sowie die chemische Verbindung können in einem geschlossenen Gefäß nur in dem Maasse fortschreiten als Wärme fortgeführt wird. Bis so weit ist die Analogie vollständig; Deville geht aber weiter. Wie in einem geschlossenen Gefäß die Temperatur des Condensationspunktes vom Wasserdampf mit dem Drucke sich ändert, so betrachtet Deville auch die Temperatur der Verwandlung von Knallgas in Wasserdampf als eine Function des Druckes. Im ersten Falle wird bei jeder niederen Temperatur eine gewisse Wassermenge gebildet seyn. In einem solchen Gefäß ist also bei einer niederen Temperatur nur ein Theil des Wasser im Dampfzustande, man hat eine partielle Dampfbildung, *évaporation partielle*. Nach Analogie nimmt Deville an, auch bei Knallgas finde unter der dem Druck entsprechenden Zerlegungstemperatur eine partielle Wasserdampfbildung statt. Ein Theil ist dann Wasserdampf, das übrige ist Knallgas geblieben. Hat man also umgekehrt im Anfange nur Wasserdampf, so wird bei Erhitzung, z. B. bei 1500°, ein Theil in Knallgas sich umsetzen; es ist dann im Dissociationszustande oder *état de décomposition partielle*.

Nach Analogie mit der Dampfspannung spricht nun auch Deville von einer *tension de dissociation* des gebildeten Knallgases.

Diese Analogie bildet also bei Deville die Hauptstütze für die oben citirten Sätze II, III und IV; es fragt sich aber, ob man Recht habe, diese Analogie so weit durchzuführen. Ich glaube es nicht. Das Verhalten von Wasserdampf und Knallgas ist nur deswegen und in so weit einander analog, als in beiden Fällen Wärmewirkun-

gen bei Zustandsänderungen betrachtet werden, welche bei einer bestimmten Temperatur stattfinden. Diese Wirkungen sind immer die nämlichen, bei Condensation und chemischer Verbindung, sowie beim Schmelzen oder beim Uebergange eines Körpers in einen allotropischen oder isomeren Zustand. Sie scheinen mir aber gar keinen Beweis für eine weitere Uebereinstimmung zwischen beiden Wirkungen abgeben zu können.

Experimentell ist der oben citirte Satz nie bewiesen. Wenn man bedenkt, daß für sehr wenige Körper diese Zerlegungstemperatur annähernd bestimmt ist, wird man sich nicht wundern, daß deren Veränderungen mit dem Druck unbekannt sind.

Aus dem Satze würde folgen, daß Knallgas bei hinreichender Zusammendrückung in Wasserdampf sich umsetzen werde, um bei abnehmendem Drucke wieder Knallgas zu bilden. Soviel ich weiß, ist jedoch kein einziges Beispiel eines dergleichen Vorganges bekannt. Knallgas hat man mittelst Druck nie in Wasserdampf umsetzen können; Ammoniak, das sonst ziemlich leicht bei Erhitzung sich zerlegt, ebenso wenig.

Wenn man aber die Analogie weiter durchzuführen versucht, findet man statt Uebereinstimmung erhebliche Differenzen.

Bei der Condensation, sowie beim Erstarren oder Gefrieren wird immer Wärme frei. Der Einfluß des Druckes ist aber verschieden; es condensirt sich Dampf mittelst Druck, d. i. die Condensationstemperatur steigt; im Allgemeinen steigt nun auch der Gefrierpunkt beim Druck, beim Wasser aber sinkt er. Diefs hängt nach der mechanischen Wärmetheorie mit den Volumenänderungen beim Schmelzen zusammen. Da Wasserdampf ein größeres Volumen hat als das gebildete Wasser, so läßt sich denken, daß das Zusammenbringen der Theilchen mittelst Druck schon bei einer höheren Temperatur Condensation hervorrufen muß. Gleiches gilt, wo beim Gefrieren das Volumen sich verringert; hier sind die Theilchen im festen Zustande ein-



ander näher; das Zusammenrücken mittelst Druck ruft schon eher das Erstarren hervor, steigert also den Gefrierpunkt. Wo aber, wie beim Wasser, das Volumen beim Gefrieren zunimmt, hat der Druck die entgegengesetzte Wirkung; der Gefrierpunkt sinkt bei steigendem Drucke.

Der Einfluss des Druckes hängt also mit den Aenderungen des Volumens zusammen.

Nach dieser Analogie würde bei Gasen, welche sich wie Chlorwasserstoff ohne Contraction bilden, der Druck auf die Verbindungstemperatur ohne Einfluss seyn; nur bei stattfindender Contraction, wie bei Wasserdampf, würde der Druck Verbindung hervorrufen. Auf dieses verschiedene Verhalten der Gase, zu welchem die vollständig durchgeführte Analogie leitet, nimmt aber Deville keine Rücksicht.

Mag immerhin *a posteriori* diese Analogie sich bestätigen, was mir nicht wahrscheinlich vorkommt, so scheint es mir doch jedenfalls unerlaubt diese *a priori* anzunehmen.

Ohne also die Unwahrheit des obengenannten Satzes behaupten zu wollen, scheint er mir dennoch völlig unbewiesen, und für Gase ohne Contraction sogar sehr unwahrscheinlich.

### III.

Ist der zweite Satz unbewiesen, so gilt das nämliche, und zwar *a fortiori* vom dritten. Wäre aber der zweite bewiesen, so, daß die Zersetzungstemperatur bei zusammengesetzten Gasen vom Drucke abhinge, so wäre damit für den dritten Satz noch nichts gewonnen.

Deville nimmt den Satz an nach Analogie mit Wasserdampf: *Si dans tous les faits (p. 295) qui viennent d'être exposés nous remplaçons le mot condensation par le mot combinaison, le mot ébullition par le mot décomposition, si au lieu de parler d'un liquide qui donne des vapeurs, on parle d'un corps composé qui se résout en ses éléments, si on fait intervenir la chaleur latente de décomposition au lieu de la chaleur latente des vapeurs, on voit*

*que tout est absolument parallèle dans les phénomènes qu'on attribue aujourd'hui à l'affinité et à la cohésion. La nomenclature reste la même, seulement il faut trouver un mot, qui dans les phénomènes de transformation partielle d'un corps composé en ses éléments, corresponde à l'évaporation ou transformation partielle d'un liquide en vapeur. C'est le mot dissociation que j'ai proposé depuis longtemps et que je vous propose encore aujourd'hui d'adopter pour exprimer le fait correspondant à ce que nous appelons évaporation.*

Dafs diese Analogie mir viel zu weit getrieben scheint, ist schon oben gesagt. Wasserdampf sollte unter der Zersetzungstemperatur sich schon zerlegen, jedoch theilweise. Es geht aber Wasser bei jeder Temperatur in Dampf über, Wasserdampf dagegen nur bei sehr hoher in Knallgas. Bei 100° siedet das Wasser; das heifst: der Dampf hat in diesem Falle die Kraft den auf ihm lastenden Druck der Atmosphäre zu überwinden und sich Raum zu schaffen; dies hängt also mit dem Umstande zusammen, dafs der Dampf ein größeres Volumen als das Wasser einnimmt. Bei Gasen ohne Contraction, wo nach Deville doch Dissociation stattfindet, fällt dieser Umstand aber fast ganz weg. Im Gegensatz vom *état de décomposition* bei Gasen und *état d'ébullition* bei Dämpfen spricht Deville von Gasen, welche im Dissociationszustande sind, wie Wasserdampf im Verdampfungszustande oder *état d'évaporation* sich befindet. Dieser Verdampfungszustand ist aber in diesem Sinne gar nicht im Wesen der Dämpfe begründet und findet nur statt hinsichtlich eines bestimmten Volumens; die Verdampfung ist vollständig, sobald ein hinreichendes Volumen sich vorfindet. Ich sehe deshalb nicht ein, wie Analogie bestehen soll zwischen Verdampfung, welche vollständig seyn kann, und einer Zersetzung oder Dissociation, welche bei einer bestimmten Temperatur und Druck immer partiell seyn soll. Auch mag es schwer seyn einzusehen, was es bedeuten soll, dafs Knallgas im Dissociationszustande sich befinde, da dies dem Ausdruck, dafs Wasserdampf

im Verdampfungszustande ist, analog ist. Dennoch wird dieser Zustand als Ursache gewisser Erscheinungen betrachtet.

Dafs Deville den Dissociationszustand nicht mit dem ungesättigten Zustand der Dämpfe vergleicht, ist aus dem oben citirten deutlich.

#### IV.

In Analogie mit Dampfspannung spricht Deville von einer *tension de dissociation* und bestimmt diese für Wasserdampf folgendermaassen.

Wenn man eine gewisse Knallgasmenge in ein für Wärme undurchdringliches Gefäß mittelst eines elektrischen Funkens explodiren läßt, wird nur ein Theil der Masse sich verbinden, falls die Zersetzungstemperatur des Wasserdampfes  $2500^{\circ}$  beträgt. Dieser Theil beträgt 0,44, wenn die Anfangstemperatur  $= 0^{\circ}$  ist, wie unter I angegeben wurde. Man hat also im Gefäß 0,44 Wasserdampf und 0,56 Knallgas, beide von  $2500^{\circ}$ . Ist der Gasdruck dieser Masse  $= 760^{\text{mm}}$ , so ist der des Wasserdampfes nach Deville  $= 0,44 \times 760 = 334^{\text{mm}}$  und der des Knallgases  $= 426^{\text{mm}}$ , welche letztere Gröfse der Verfasser *la tension de dissociation du gaz tonnant* nennt. Demzufolge sagt der Verfasser, p. 292: »Si je continue ma comparaison entre les phénomènes de combinaison et de condensation, je dirai que la température fixe de combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène, à la pression de  $426^{\text{mm}}$  de mercure, est de  $2500^{\circ}$ , de même que le point fixe de condensation ou point de rosée de la vapeur d'eau est de  $84^{\circ},6$  à la même pression de  $426^{\text{mm}}$ , und etwas weiter: Dans la flamme à  $2500^{\circ}$  le gaz tonnant est mélangé avec de la vapeur d'eau, sa pression est de  $426^{\text{mm}}$ , la tension totale étant  $760^{\text{mm}}$ . Diefs scheint mir aber aus mehreren Gründen unzulässig. Die Maximumspannung hängt einzig ab von ihrer Temperatur; der Werth 0,44, woraus Deville die Dissociationsspannung ableitet, ist überdies von der Anfangstemperatur der Gase (in diesem Falle  $0^{\circ}$ ) abhängig, und setzt voraus, dafs die

Wände keine Wärme durchlassen. Ist dieß nicht der Fall, so bildet sich mehr Wasserdampf, wiewohl die Temperatur dabei  $2500^{\circ}$  bleibt, und die Zahl 0,44 sowie die daraus abgeleitete Spannung ändern sich.

Wenn aber der Werth 0,44 sich wie die Dampfspannung nur mit der Temperatur änderte, so wäre die Deville'sche Berechnung der Dissociationsspannung von Knallgas doch unzulässig. Da bei der Verbindung Condensation stattfindet, wird der Druck nicht proportional seyn der Masse des Knallgases. Das Volumen der Masse 0,44 von Knallgas hat sich bei der Verbindung auf  $\frac{2}{3}$  zusammengezogen; es verhalten sich also die Volumina von Wasserdampf und Knallgas wie  $\frac{2}{3} \times 0,44 = 0,29 : 0,56$  und die Dissociationsspannung sollte also jedenfalls seyn  $= \frac{0,56}{0,85} 760 = 501^{\text{mm}}$  statt 426.

Ueberdieß liegt dieser Berechnung das Dalton'sche Gesetz eines Partialdruckes zu Grunde, was wohl schwerlich sich noch annehmen läßt.

Es geht die Deville Theorie hauptsächlich aus der Meinung hervor, den Processen der Condensation und der chemischen Verbindung liege die nämliche Molecularwirkung zu Grunde. Wie aber die Molecüle sich verhalten bei chemischen Wirkungen, ist völlig unbekannt, und bei der Condensation giebt bis jetzt nur die Theorie von Clausius im Allgemeinen einigermaassen Rechenschaft von den Erscheinungen. Es läßt sich also aus den Ursachen keineswegs auf Analogie schließen, und da die Wirkungen auch gar keine unzweideutige Uebereinstimmung zeigen, so scheint es mir sehr gewagt und keineswegs im Interesse der Wissenschaft, *a priori* ein analoges Verhalten in beiden Fällen anzunehmen.

#### Die Untersuchungen von Deville über die Flamme.

Es hat Deville experimentell nachzuweisen versucht, daß die Temperatur der Flamme viel niedriger ist als die

theoretische. In einer Flamme von Kohlenoxyd und Sauerstoff von 7 bis 10 Centim. Länge bestimmt er das Verhältniß der Gase und die Temperatur an verschiedenen Stellen. In der Nähe der Ausflusssäule befindet sich ein nicht leuchtender Kegel von etwa 1 Centim. Länge; hier haben die Gase sich noch nicht mit einander verbunden. In sehr ingeniöser Art bestimmt Deville die Zusammensetzung der Flamme und findet den Kohlenoxydgehalt abnehmend von der Oeffnung bis zu der Spitze, wo er = 0 ist. Die Temperatur nimmt von der Spitze bis zu der Oeffnung zu, und ist am höchsten im dunklen Kegel. Diese Temperatur wird aus dem Verhalten eines eingetauchten Platindrahtes bestimmt. Da die Temperatur am höchsten ist im nicht verbrennenden Theil der Flamme, meint Deville, so könne  $\text{CO}^2$  bei der theoretischen Temperatur nicht bestehen; dagegen kommt ein Theil der entwickelten Wärme dem Kohlenoxyde an der Oeffnung zu Gute, wo es eben zu heiß ist für die Bildung von Kohlensäure. Diese Erklärung ist, nach dem oben unter I auseinandergesetzten, zulässig. Die gleichzeitige Abnahme des Kohlenoxydgehaltes und der Temperatur erklärt Deville aus der Anwendung des dritten und vierten Satzes auf Kohlensäure; es wird nämlich Kohlensäure in einer Porzellansäule bei  $1000^\circ$  theilweise zerlegt in  $\text{CO}$  und  $\text{O}$ , und um so mehr je höher die Temperatur ist. Der Kohlenoxydgehalt und die Temperatur nehmen also zusammen ab, wie es auch in der Flamme von der Oeffnung bis zur Spitze der Fall ist.

Dies scheint mir aber aus bekannten Sätzen erklärt werden zu können. Die experimentelle Bestimmung des Kohlenoxydes in der Flamme ist überflüssig, wenn man nur zeigen will, daß dessen Gehalt abnimmt. Die Flamme ist die Folge der chemischen Verbindung, und wo diese nicht mehr stattfindet ist selbstverständlich auch keine Flamme. Die Flamme bleibt so lange als sich noch Kohlenoxyd vorfindet.

Deville fügt zur Kohlenoxyd- und Sauerstoffmischung

1 bis 2 Proc. Stickstoff. Er bestimmt nun an verschiedenen Stellen der Flamme den Gehalt des Gases an Kohlenoxyd und Stickstoff, und das Verhältniß beider giebt also an, wieviel Kohlenoxyd sich noch vorfindet. Man kann also folgende Tabelle aus den Deville'schen Zahlen ableiten. Die erste Spalte giebt die Distanz in Millimetern vom Anfange der Flamme, die zweite die Menge CO auf 1 Vol. N.

<sup>mm</sup> 0	29	<sup>mm</sup> 28	0,4
10	} 6,7 5,9	35	0,3
12		44	0,14
15	2,8	54	0,09
18	1,5	67	0,003
	0,6		

Hieraus erhellt, daß in den ersten 10<sup>mm</sup> schon nahe  $\frac{4}{5}$  des Kohlenoxydes sich in Kohlensäure verwandelt hat. Hier muß also die größte Wärmeentwicklung stattfinden. Aber auch die Temperatur muß hier die höchste seyn. Das erhitzte Gas verliert seine Wärme sehr bald mittelst Strahlung und Luftcontact, was aus dem Umstande erhellt, daß zugleich mit dem Schließen des Hahnes die Hitze beträchtlich sinkt. Die Kohlensäure hat also den größten Theil seiner Wärme im weiteren Theile der Flamme schon wieder verloren, so daß die Temperatur an jeder Stelle hauptsächlich von der dort stattfindenden chemischen Wirkung abhängt.

Deville fand die größte Hitze in der dunkeln Spitze des inneren Kegels, wo nach ihm keine chemische Wirkung stattfindet. Diefß stimmt aber nicht genau mit seinen Beobachtungen überein, denn er fand die größte Hitze (p. 302) »10 millimètres au sommet du cône intérieur, un peu en dedans«. Vergleicht man aber den Kohlenoxyd-gehalt im Verhältniß zum Stickstoff, so findet man, wie oben angegeben ist, an der Oeffnung 29 und an der fraglichen Stelle 6,7. Es muß aber die Temperatur in dem unverbundenen Theile der Flamme jedenfalls eine sehr hohe seyn, denn:

- 1) wird diese Spitze von allen Seiten von der gebildeten Kohlensäure umgeben,
- 2) tritt hier vielleicht der in Satz I. besprochene Fall ein. Liegt die wirkliche Temperatur der Kohlensäure unter der berechneten, so kann unmöglich die ganze Gasmenge sich auf einmal in Kohlensäure umsetzen; ein Theil bleibt unverbunden, hat aber mit der gebildeten Kohlensäure die gleiche Temperatur.
- 3) Kommt das ungleiche Emissionsvermögen der Gase für Wärme in Betracht. Nach Tyndall ist dies Vermögen beim  $\text{CO}_2$  größer als bei  $\text{CO}$ , und bei Sauerstoff fast gleich Null. Die gebildete Kohlensäure wird also mehr Wärme ausstrahlen, als die unverbundenen Gase, deren Temperatur demzufolge eine höhere seyn kann. Vielleicht könnte also unter Umständen die Temperatur am höchsten seyn im untern Theile der Flamme, wo keine chemische Wirkung stattfindet.

Die gleichzeitige Abnahme des Kohlenoxydgehaltes und der Temperatur läßt sich also aus bekannten Sätzen erklären, und eine neue Theorie, wie die der Dissociation, scheint mir hiezu ganz überflüssig.

Nur eins bleibt zu erklären übrig. Wenn Kohlenoxyd oder Wasserstoff in der Atmosphäre verbrennt, muß die Flamme nothwendig eine gewisse Länge haben, da die inneren aus der Röhre fließenden Theilchen nicht zugleich mit dem zur Verbrennung erforderlichen Sauerstoff in Contact kommen. Wenn aber Knallgas oder mit Sauerstoff vermisches Kohlenoxyd in der Atmosphäre verbrennt, könnte man fragen: weshalb nicht schon an der Oeffnung die ganze Gasmasse sich verbinde und also nur eine sehr kurze Flamme bilde. Liegt aber in diesen Fällen die Zersetzungstemperatur des Compositums unter der berechneten Temperatur, so kann, wie aus Satz I folgt, die ganze Masse auf einmal sich nicht verbinden; es wird der übrige Theil weiter fortgeführt und verbrennt erst in einiger Entfernung von der Oeffnung.

Nach dieser Betrachtung bedarf man also zu dieser Erklärung des ersten Satzes von Deville, scheinen aber die zwei letzteren zur Erklärung ganz überflüssig; die Versuche können also nicht, wie Deville meint, eine Bestätigung dieser Sätze abgeben.

Deville vergleicht nämlich eine Knallgasflamme mit einem Dampfstrahle. Bei der Flamme befindet sich in der Nähe der Oeffnung ein Kegel, worin sich kein Wasserdampf bildet; von hier bis zu der Spitze der Flamme hat man eine zunehmende Menge Wasserdampf bei abnehmender Temperatur. Vom Wasserdampf sagt er, p. 304: *„Quand un jet de vapeur se projette dans l'atmosphère sous une faible pression, il se produit un cône intérieur où la condensation est nulle. A partir de l'orifice (ou plus exactement du sommet de ce cône) et en montant la température va en diminuant, et la quantité d'eau condensée va en augmentant à cause du rayonnement et à cause du contact de l'air. Par suite la tension décroît elle-même, jusqu'à devenir nulle au sommet du jet de vapeur, si la température ambiante est suffisamment basse“,* und weiter: *on voit jusqu'à quel point se confondent dans ces phénomènes les effets de deux forces, deux agents hypothétiques, que l'on appelle l'affinité et la cohésion.*

Es ist wahr, daß bei einem Dampfstrahle die Temperatur, wie beim Knallgase, in der Nähe der Oeffnung am höchsten ist. Uebrigens ist nach den Resultaten der mechanischen Wärmetheorie der Vorgang ein ganz anderer.

Nach dieser Theorie (Zeuner, Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie, 2. Aufl. S. 412) wird, wenn reiner Dampf in einem Dampfkessel sich befindet, beim Hinströmen nach der Oeffnung eine gewisse Dampfmenge in Wasser sich umsetzen. Es bildet sich nun im Strahle ein kurzer Kegel von grauer Farbe, welcher aus mit Wasser vermischem Dampfe, und nicht, wie Deville sagt, aus reinem Dampfe besteht. Außer diesem Kegel befindet der Dampf sich dagegen im überhitzten Zustande und es findet also gerade das Entgegengesetzte einer Condensation statt;



der Dampf breitet sich unter constantem Druck aus, wobei sich seine Bewegung in Wärme umsetzt. Erst weiterhin wird der Strahl durch Luftcontact wieder abgekühlt und trübe; es findet von neuem Condensation statt.

Es ist also das Verhalten des Dampfstrahles dem von Deville angegebenen fast gerade entgegengesetzt, womit zugleich die Analogie zwischen Dampf und Knallgas verschwindet. Nach dieser Analogie sollte bei der Flamme der innere Kegel aus Knallgas und Wasserdampf bestehen und der übrige Theil aus reinem Knallgase; erst weiterhin würde das Knallgas nach Abkühlung durch die Luft, sich theilweise in Wasserdampf umsetzen.

Aus allen diesen Betrachtungen glaube ich also Folgendes ableiten zu können: es giebt keine Analogie zwischen Verdampfung und chemischer Zerlegung; es läßt sich demzufolge das Wort Dissociation oder *décomposition partielle* als parallel mit Evaporation nicht beibehalten, und gleiches gilt vom Ausdruck *tension de dissociation*, welcher sich ganz auf dieser vermeintlichen Analogie stützt.

#### Die Dissociationsversuche von Deville.

Die mitgetheilten Versuche sind hauptsächlich folgende: Wasserstoff, durch eine poröse Röhre geleitet, diffundirt mit der umgebenden Luft. Statt Wasserstoff findet man am Ende der Röhre Luft.

Wird die Thonröhre in eine verglaste Porcellanröhre geschoben, H geleitet durch die innere Röhre, CO<sub>2</sub> durch den ringförmigen Zwischenraum, so wechseln die Gase mit einander; die Ableitungsröhre aus dem innern Raum giebt nur Kohlensäure, der Wasserstoff geht in den ringförmigen Zwischenraum über.

Wie oben bemerkt wurde, gelingt es nicht die Zerlegung des Wasserdampfes zu zeigen beim einfachen Durchführen des Wasserdampfes durch eine glühende Röhre; das Gas mag sich zersetzen: es bildet sich wieder bei nachfolgender Abkühlung. Deshalb müssen die Gase nach der Zersetzung von einander getrennt werden; Regnault lei-

tete dazu den Dampf über geschmolzenes Silber, welches den Sauerstoff auflöst. Deville wandte die letztgenannte Vorrichtung mit zwei Röhren an und leitete im Innern Wasserdampf durch. Die Temperatur der Röhre schätzte Deville auf 1100 bis 1300°; ein Theil des Dampfes wird zerlegt, und Wasserstoff tritt in den ringförmigen Zwischenraum über; dieser Wasserstoff reducirt wieder theilweise die Kohlensäure zu Kohlenoxyd.

Leitet man feuchte Kohlensäure durch eine glühende Röhre (die Temperatur wird nicht angegeben), so wird der Wasserdampf zerlegt. Man findet jedoch eine geringere Menge Knallgas als im vorhergehenden Versuch, offenbar weil die Gase sich leichter wieder vereinigen, da sie nur durch die Kohlensäure von einander getrennt sind; es bleibt indeß ein Theil unverbunden, da die Gasteilchen bei der stattfindenden Geschwindigkeit sich bald unter ihre Verbindungstemperatur abkühlen.

Kohlensäure wird in einer erhitzten Röhre bei 1300° theilweise zerlegt in CO und O.

Eine zweite Reihe von Versuchen wurde mit einer glühenden Röhre angestellt, in deren Innern eine zweite Röhre sich befindet, welche fortwährend von Wasser durchströmt wird. Hier hat man also auf einen kleinen Raum sehr verschiedene Temperaturen.

Kohlenoxyd wird in diesem Apparate zerlegt in Sauerstoff, welcher mit unzerlegtem Kohlenoxyd Kohlensäure bildet, und in Kohlenstoff, welcher auf die kalte Röhre sich niederschlägt.

Schweflige Säure zersetzt sich in Schwefel und anhydrierte Schwefelsäure, Salzsäure gleichfalls, wiewohl in sehr geringem Maasse. Der Verfasser vermuthet, daß bei 1200° Kohlensäure sie sich zerlegt. Es werden jedoch nur Versuche mit dem elektrischen Funken mitgetheilt; es möchte schwer seyn für diesen Fall die Temperatur der sich zerlegenden Kohlensäure zu bestimmen.

Eine Mischung von N, H und ClH bildet in dieser Röhre Chlorammonium.

Diese Beobachtungen werden sämmtlich von Deville mittelst seiner Dissociationstheorie aus Analogie mit Verdampfung erklärt. Indem bei  $t^0$  Kohlensäure oder Wasserdampf sich vollständig zerlegt, zersetzt sich bei  $1000 < t$  nur ein bestimmter Theil der Masse. So heisst es p. 315: *que cette expérience ne permet pas, en supposant même que la température soit connue, de calculer la tension de dissociation de l'acide carbonique à cette température, car une partie des gas dissociés a pu se recombina pendant le refroidissement.* P. 326 wird gesagt hinsichtlich der partiellen Zersetzung von Kohlenoxyd in Kohlensäure und Kohlenstoff: *Mais cette tension (de l'oxyde de carbone) est suffisante pour qu'on puisse, en la détruisant à chaque instant obtenir la décomposition totale de l'oxyde de carbone en charbon et acide carbonique.* Wie also Wasser in einem begrenzten Raum nur theilweise verdampft, die ganze Masse jedoch verdampfen kann, wenn der Dampf fortwährend fortgeführt wird, so soll auch CO nur theilweise in CO<sub>2</sub> und C sich umsetzen, falls die gebildeten Producte nicht fortwährend weggeführt werden. Es scheint mir aber schwer einzusehen, weshalb der Druck der gebildeten Kohlensäure die weitere Zerlegung des Kohlenoxydes verhindern würde. Aus einer Zunahme des Druckes läst sich dies nicht erklären, da CO und CO<sub>2</sub> gleiches Volumen haben, und die Reaction ist  $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$ . Statt 2 Vol. CO erhält man 1 Vol. CO<sub>2</sub>, und der Druck nimmt also ab.

Wenn wir nun aber Recht haben, die Analogie zwischen Condensation und chemischer Verbindung nur scheinbar zu nennen, so fällt damit zugleich diese Erklärung. Mag man immerhin diese Erscheinungen Dissociationserscheinungen nennen, so stehen doch diese Versuche bis jetzt unerklärt da, wenn die Deville'sche Theorie einer *décomposition partielle* unbegründet erscheint.

Die Versuche müssen also in anderer Weise interpretirt werden.

Als Hauptmoment bei diesen Versuchen betrachtet De-

ville die partielle Zerlegung. Dafs aber die Zerlegung bei obengenannten Versuchen partiell seyn mufs, läfst sich aus bekannten Sätzen ableiten.

Wenn ein Gas sich bei einer bestimmten Temperatur z. B.  $1000^{\circ}$  zerlegt, so wird deshalb die ganze Masse beim Durchführen durch eine Röhre sich nicht zerlegen, da es sehr fraglich ist, ob alle Gastheile diese Temperatur während der kurzen Zeit des Durchströmens erhalten können. Bei Wasser, Kohlensäure und überhaupt bei allen von Deville angewandten Gasen kommt eine zweite Ursache hinzu, welche vielleicht von einem viel gröfseren Einflusse ist. Es fällt nämlich auf, dafs die Versuche sich gerade auf Körper beziehen, welche bei der Zerlegung Wärme absorbiren; von einem Dissociationszustande bei  $\text{NO}$ ,  $\text{ClO}$ ,  $\text{JdH}$ ,  $\text{C}_2\text{N}$ ,  $\text{CS}_2$  usw., welche bei der Zerlegung Wärme entwickeln, ist gar nicht die Rede<sup>1)</sup>. Es wird bei diesen Gasen auch wohl keine partielle Zersetzung stattfinden; wenn aber ein Wasserdampftheilchen auf die die Zersetzung hervorrufende Temperatur kommt, so absorbirt es zugleich eine beträchtliche Wärmemenge, und wirkt also abkühlend auf die Nachbarmolecüle ein. Sogar wenn die ganze Masse die erforderliche Temperatur hätte, würde doch in der Regel nur ein Theil sich zersetzen beim Durchführen durch eine glühende Röhre. Befindet sich dagegen der Wasserdampf in einem geschlossenen Raum, so scheint mir die ganze Masse bei fortgesetztem Erhitzen sich zerlegen zu müssen. Ich kann nicht einsehen, weshalb bei  $1200^{\circ}$  z. B. einige Theilchen sich zerlegen sollten und andere nicht, wenn nicht, was hier der Fall ist, die Zerlegung einiger, mittelst der Abkühlung die der übrigen verhindert.

Bei der heifsen und kalten Röhre kann selbstverständlich schon aus dem Umstande, dafs hier die Gastheilchen in der Nähe der kalten Röhre die erforderliche Temperatur nicht erhalten können, nur eine partielle Zerlegung stattfinden.

Deville meint, diese partielle Zersetzung hänge mit der

1) Vergleiche hiermit: Fortschritte der Physik, Berlin 1860 S. 379.

niederen Temperatur, bei welcher sie stattfindet, zusammen. Auf diese Art erklärt er den bekannten Versuch von Grove, wobei geschmolzenes und sogar glühendes Platin in Wasser geworfen etwas Knallgas entwickelt, während die Knallgasflamme selbst Platin schmilzt. Wenn aber Wasserdampf bei der Temperatur  $t$  sich durch Wärme allein zersetzt, wird die Flamme auch keine höhere Temperatur haben, das Platin also nur bis  $t^0$  erhitzt werden können. Der Verfasser versucht den Widerspruch zu heben mittelst seiner Theorie, der zufolge Wasserdampf, wenn auch nur partiell, unter  $t^0$  sich zerlegt. Diese Zerlegung bei niedriger Temperatur betrachtet er mittelst obengenannter Versuche als bewiesen.

Diese Theorie scheint mir aber einen inneren Widerspruch zu enthalten. Wasserdampf zerlegt sich bei  $t^0$  mittelst einfacher Erhitzung; diese Zerlegung schreitet allmählich fort und muß bei unveränderter Temperatur  $t^0$  immer vollständig seyn, falls nur die hinreichende Wärmemenge zugeführt wird. Diese Temperatur  $t$  mag mit dem Drucke sich ändern, jedenfalls ist sie bei gleichem Drucke immer dieselbe. Bei einer niederen Temperatur kann nun offenbar keine Zerlegung stattfinden, denn sonst wäre nicht  $t$ , sondern eine niedere die Zerlegungstemperatur. Zwar meint der Verfasser, die Zerlegung sey in diesem Falle nur partiell; wenn sie aber partiell stattfindet, muß sie auch total seyn können, sobald die Zersetzung, wie bei Deville der Fall ist, nur als Function der Temperatur betrachtet wird. Wenn dennoch bei den Versuchen von Erdmann und Marchand bei kohlensaurem Kalk sogar in der Weißglühhitze etwas Kohlensäure zurückbleibt, muß hier eine neue Wirkung im Spiele seyn. Diese mag in einer Einwirkung der umgebenden kaustischen Masse bestehen oder bis jetzt noch ganz unbekannt seyn: sie zu ignoriren, wie es im Grunde die Dissociationstheorie mit sich bringt, wird uns auf diesem Gebiete nicht weiter führen.

Ich will hiermit nicht behaupten, daß die Temperatur ohne Einfluß sey auf die Kraft, welche im gebildeten Kör-

per die Molecüle zusammenhält; diese mag bei steigender Temperatur abnehmen, bis bei einer gewissen Temperatur der Körper sich zerlegt. Unter dieser Temperatur findet aber nach dieser Betrachtung keine partielle Zerlegung statt.

Wenn nun Deville doch bei niederer Temperatur Zerlegung findet, muß eine andere Ursache im Spiele seyn.

Wenn Wasserdampf mit einem dritten Körper in Contact ist, der ungleich auf die beiden Componenten einwirkt, so muß, wenn bei  $t^0$  Wärme allein den Dampf zerlegt, diese neue Wirkung die der Wärme unterstützen und also schon unter  $t^0$  Zersetzung hervorrufen. Beim Grove'schen Versuch hat man nur eine ungleiche Wirkung vom Platin auf die Componenten des Wasserdampfes anzunehmen. Eine derartige Ursache läßt sich beim Wasserdampf immer nachweisen. Es ist nämlich bekannt, daß das gebildete Knallgas sich bei Abkühlung in Wasserdampf umsetzt; die Componenten müssen also von einander getrennt werden, was nur möglich ist, wenn ein dritter Körper ungleich einwirkt. So benutzt Deville eine Thonröhre, durch welche der Wasserstoff diffundirt, der Sauerstoff aber nicht; ist dieß nun freilich keine chemische Wirkung, so verhält diese Röhre sich doch verschieden gegen die Componenten. Zwar findet Deville auch Zersetzung des Wasserdampfes, der mit Kohlensäure gemischt eine Röhre durchstreicht; hier wird aber die Temperatur (p. 311) nicht angegeben und möglicherweise mag die Zersetzungstemperatur des Wassers erreicht worden seyn.

Auch wird hier Kohlensäure zerlegt und die Wirkung ist also jedenfalls nicht so einfach, wo noch folgendes hinzukommt. Es bleibt bei nachfolgender Abkühlung etwas Knallgas zurück, da ein neutrales Gas, die Kohlensäure, mechanisch die Wiederbildung verhindert; es sollte dann auch, wenn nur Wasserdampf durch die Röhre geführt wird, eine geringe Knallgasmenge auftreten, da der Wasserdampf gleich gut wie Kohlensäure, als neutrales Gas, die Wiederbildung verhindern muß. Dieß ist jedoch nicht der Fall.

Es wird, p. 396, Wasserstoff durch eine poröse Röhre geführt, welche von einer zweiten umgeben ist; in den ringförmigen Zwischenraum leitet man Kohlensäure. *«Ainsi, sagt Deville, en vertu de l'endosmose les deux gaz ont changé de lieu»*. Da nun aber die poröse Röhre homogen ist, läßt sich schwer einsehen, weshalb die Gase ganz wechseln, und der Proceß nicht aufhört, wenn an beiden Seiten die Gemische die nämlichen sind. So bleibt bei den Versuchen öfters eine Unsicherheit übrig.

Ob schließlicly die partielle Zerlegung mit der niederen Temperatur direct zusammenhänge, läßt sich aus diesen Versuchen nicht folgern; sie läßt sich dagegen, wie oben angegeben wurde, aus bekannten Ursachen ableiten, und es wird von Deville nicht gezeigt, daß diese zur Erklärung unzureichend sind. Das Partielle scheint mir bei diesen Versuchen etwas Unwesentliches zu seyn; die Zersetzung könnte ebenso, gut total seyn.

Wenn mir also bei den Dissociationsversuchen die Einwirkung eines dritten Körpers nothwendig erscheint, so will ich, doch dieser Erklärung kein zu großes Gewicht beilegen. Es ist hier der Mangel einer Moleculartheorie der chemischen Verbindungen (etwa wie die von Clausius für die Verdampfung) äußerst fühlbar. Sogar scheint es mir, *a priori* nicht unmöglich, daß aus einer solchen Theorie eine partielle Zerlegung, welche dann mit der Wirkung der Masse zusammenhangen muß, hervorgehen könnte; so lange wir aber eine solche Theorie vermissen, müssen wir uns an die bekannten physikalischen Gesetzen halten, und, vor allem uns hüten eine Theorie als zuverlässig zu betrachten, welche einerseits auf nicht ganz unzweideutigen Versuchen, andererseits auf völlig unbewiesenen Analogien beruht.

Diese Erörterung hätte viel kürzer seyn können, wenn nur die Hauptsätze besprochen wären; die großen wissenschaftlichen Verdienste des Hrn. Sainte-Claire-Deville scheinen mir aber dieser Theorie eine Sanction verliehen zu haben, welche sie meiner Ansicht nach nicht verdient,

derentwegen sie aber eine mehr eingehende Widerlegung erfordert. Mögen immerhin meine Bemerkungen unrichtig seyn: jedenfalls wird es seinen Werth haben eine Theorie von so großer Tragweite einer näheren Prüfung unterworfen zu haben.

Zütphen, September 1866.

---

**II. Ueber das Spectrum des elektrischen Büschel-  
und Glimmlichtes in der Luft;  
von A. Schimkow,  
Docent der Physik in Charkow <sup>1</sup>).**

(In dem Laboratorio des Prof. Magnus zu Berlin ausgeführt.)

---

Die Lichterscheinungen, welche bei den verschiedenen Entladungen der Elektricität sich zeigen, sind vielfach Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Insbesondere sind sie von Faraday studirt worden. In der Serie XII seiner *Experimentaluntersuchungen* unterscheidet er die Funkenentladung, die Büschel- und die Glimmlicht-Entladung und giebt eine ausführliche Beschreibung der Eigenthümlichkeiten, so wie auch der Bedingungen, bei welchen er diese verschiedenen Arten der elektrischen Entladung erhalten hat. Die neue elektrische Maschine von Hrn. Holtz bietet ein geeignetes Mittel, diese verschiedenen Arten der elektrischen Entladung mit Leichtigkeit hervorzubringen. Wenn man nämlich die kleine Leydener Flasche, welche Hr. Holtz mit seiner Maschine verbunden hat, auf die Conductoren auflegt, so erhält man in der Luft die gewöhnliche Funkenentladung. Nimmt man die Flasche fort, so geschieht die Entladung als Büschel, in welchem man einzelne schwach leuchtende, röthlich-violett gefärbte Streifen unterscheiden kann. Diese Streifen enden in der Nähe der Elektroden

1) Aus dem Monatsbericht der Akademie der Wissensch. zu Berlin für 1866, S. 375.



in kleinen hellleuchtenden Funken von der Helligkeit und Farbe der gewöhnlichen Funkenentladung. Wenn die Elektroden ziemlich weit von einander entfernt sind, so sind diese Streifen deutlich gesondert in bogenförmigen Linien, und bei starker Ladung erscheint dann das Büschel fast kugelförmig; werden die Elektroden einander genähert, so sind die Streifen weniger gekrümmt und gehen in ein engeres Bündel zusammen, so daß man bei gewisser Entfernung der Elektroden eine dichte Lichtmasse erhält, in welcher sich die einzelnen Streifen nicht mehr unterscheiden lassen. Werden die Elektroden möglichst von einander entfernt, so geht das Licht nicht mehr von einer Elektrode zur andern, sondern ist nur an diesen wahrnehmbar, und bildet so das Glimmlicht.

Die Funkenentladung ist bereits mehrfach der Spectralanalyse unterworfen worden. Namentlich haben die Untersuchungen von Masson<sup>1)</sup>, Ångström<sup>2)</sup> und van der Willigen<sup>3)</sup> gezeigt, daß die Beschaffenheit des Lichtes des Funkens von dem Stoff der Elektroden, so wie auch von dem Medium, in welchem dieselben sich befinden, abhängt. Jedes Metall und jedes Gas ist dabei durch eine bestimmte Anzahl von mehr oder minder leuchtenden, verschieden gefärbten und auf eine bestimmte Weise geordneten Linien ausgezeichnet, so daß häufig ein Blick auf das Spectrum genügt, um die Körper, welche in dem Funken leuchten, zu bestimmen. In der Abhandlung von van der Willigen allein finden sich einige Beobachtungen über das Licht der Büschel und das Glimmlicht in der Luft. Er giebt an, daß dieses Licht ein Spectrum von anderm Aussehen liefert, als das des Funkens. An einer Stelle<sup>4)</sup> führt er Beobachtungen an über »das Licht, welches um den negativen Draht glimmt, und über den positiven Büschel, oder vielmehr über den leuchtenden Funken,

1) *Ann. de Ch. et de Ph. Sér. III, T. XXXI, p. 295.*

2) *Pogg. Ann. Bd. XCIV, S. 141.*

3) *Pogg. Ann. Bd. CVI, S. 610.*

4) *Pogg. Ann. Bd. CVI, S. 626.*

der sich auf der äußersten Spitze des positiven Drahtes zeigt«. Er bemerkte darin wenig scharf abgegränzte gefärbte Streifen, welche verschiedenes Aussehen darboten, je nachdem man das Licht an der positiven oder negativen Elektrode beobachtete. Aus seinen Tabellen <sup>1)</sup> geht hervor, daß im Spectrum des Funkens bei der negativen Elektrode die hellsten Streifen in den mehr gebrochenen Theilen des Spectrum, nämlich in Grün und Blau, sich befinden, während im Spectrum des Funkens an der positiven Elektrode solche Streifen sich im Orange und Gelb zeigten.

Bereits vor der Untersuchung von Van der Willigen hat Hr. Prof. Dove eine Arbeit über das elektrische Licht veröffentlicht <sup>2)</sup>, in welcher er durch Untersuchung des Büschellichtes mittelst der Absorption durch farbige dioptrische Medien nachweist, daß die rothen und gelben Strahlen in demselben fehlen. Er sagt darin <sup>3)</sup>: »Ein durch Erwärmung glühend werdender Draht ist zuerst roth, dann orange, endlich weiß, verhält sich also wie die Vereinigung des Lichtes, welches man erhält, wenn man einen Schirm vor dem durch denselben verdeckten Spectrum wegzieht, so daß zuerst das rothe Ende sichtbar wird, dem zuletzt sich das violette hinzufügt. Ganz anders verhält sich die Steigerung der Helligkeit von dem schwach leuchtenden Büschel zum hellen Funken. Hier ist es als wenn der weggezogene Schirm zuerst das violette Ende frei machte; dann die andern Farben. Schon dieser Unterschied macht es unwahrscheinlich, daß die elektrischen Lichterscheinungen im Stadium geringer Helligkeit einem allmählich zunehmenden Glühen fester Theile zugeschrieben werden können. Sie verhalten sich vielmehr wie die schwach leuchtende Flamme des Wasserstoffs, welche durch feste glühende Kohle in den sogenannten Gasflammen oder durch andere feste Körper, wie bei dem Drummond'schen Licht, weiß wird. Das eigentliche elektrische Licht ent-

1) A. a. O. S. 628 und 629.

2) Pogg. Ann. Bd. 101, S. 292.

3) A. a. O. S. 294.

steht in dem umgebenden isolirenden luftförmigen Medium auf große Entfernungen hin, wenn dasselbe verdünnt wird. In Bezug auf die Spectraluntersuchung des Büschellichtes sagt Derselbe <sup>1)</sup>: „Die Strahlen des Büschels erscheinen durch ein gleichseitiges Prisma von Guinand'schem Flintglase, in welchem ich mehrere der Fraunhofer'schen Linien des Tageslichtes mit bloßem Auge sehe, betrachtet, in fast unveränderter Farbe, nur etwas breiter, während der helle Fufspunkt des Büschels ein Spectrum giebt, in welchem roth, grün und violett lebhaft hervortritt und sich von dem eines kleinen Funkens kaum unterscheidet“.

Für eine eingehendere Spectral-Untersuchung des Büschellichtes konnte dasselbe nur in Form der erwähnten dichten Lichtmasse angewendet werden, weil es nur dabei eine hinlängliche Lichtintensität hat und eine unveränderte Stellung zwischen den Elektroden behält. Anfangs bediente ich mich eines gewöhnlichen Spectralapparates mit einem Prisma und mit einem Fernrohr von achtfacher Vergrößerung. Nachdem zersetzte ich dieses Prisma durch die Prismen eines Hoffmann'schen Spectroskops, das fünf aneinander liegende Prismen enthält, zwei aus Flintglas und drei aus Crown Glas, welche letzteren die durch die zwei ersteren bewirkte Ablenkung der Strahlen von mittlerer Brechbarkeit aufheben. Die Dispersion des Lichtes bei dieser Einrichtung ist etwa ein und einhalb mal so groß, als durch ein Flintglasprisma von einem Winkel von  $60^\circ$ . Die geringe Höhe dieser Prismen brachte keinen Nachtheil hervor, weil die Entfernung der Elektroden und daher die Länge des zu beobachtenden Lichtes nicht größer war, als die Höhe der Prismen. Vor diesen Prismen befand sich eine Spalte, deren Richtung mit der des Büschels zusammenfiel. Die Breite der Spalte betrug bei allen Versuchen nahe  $0,3^{\text{mm}}$ . Jedesmal wenn die Spalte enger gemacht wurde, war das ohnehin schwachleuchtende Spectrum noch dunkler und obgleich noch darin die hellen Streifen erkannt werden konnten, vermochte man doch

1) A. a. O. S. 294.

den Faden des Fernrohres, wegen des schwachen Leuchtens der Streifen, nicht einzustellen. Es war ferner nicht möglich, gleichzeitig das Spectrum und das reflectirte Bild des beleuchteten Maassstabes zu beobachten; mit dem die Spectralapparate versehen sind; denn das Spectrum war wegen der vergleichsweise geringen Intensität seines Lichtes nicht zu erkennen. Um indess die Lage der einzelnen Strahlen an der Scale bestimmen zu können, wurde das Fadenkreuz auf den zu bestimmenden Streifen eingestellt. Nachdem alsdann das Fernrohr in dieser Lage befestigt war, wurde die Scale beleuchtet und der Punkt der Scale beobachtet, der mit dem Fadenkreuz zusammenfiel. Bei solchem Verfahren können diese Beobachtungen keinen Anspruch auf eine große Genauigkeit machen; dessen ungeachtet gewähren sie, wie ich glaube, einen Aufschluss über die Natur des Büschel- und des Glimmlichtes.

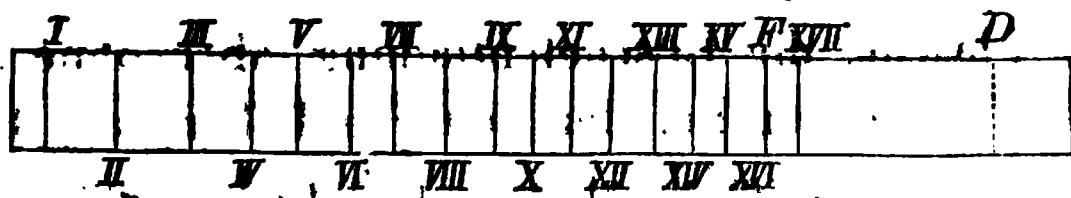
Zuerst wurde durch Anwendung der kleinen Leydener Flasche der Holtz'schen Maschine eine Funkenentladung zwischen Messingelektroden erzeugt und das glänzende Spectrum derselben beobachtet. Es war dies ähnlich dem Spectrum, welches von Masson, Ångström und von van der Willigen beschrieben ist<sup>1)</sup>, und bekanntlich helle und gefärbte Streifen auf einem verhältnissmässig dunklen Hintergrunde darbietet. Von diesen Streifen wählte ich zwei der glänzendsten, einen im Grün, den andern im Orange (die ich in dem Folgenden mit *F* und *D* bezeichnen werde, ohne damit auszusprechen, dass sie genau mit den so bezeichneten Fraunhofer'schen Linien zusammenfallen<sup>2)</sup>). Zugleich dienten diese Streifen dazu, um die Unveränderlichkeit der Stellung der verschiedenen Theile des Apparates zu constatiren.

Wurde sodann die Flasche von der Maschine entfernt,

1) A. a. O.

2) Diese Linien fallen wahrscheinlich zusammen mit den Linien  $\beta$  und  $\delta$  von Masson, welche er in allen Spectren des elektrischen Funkens zwischen Elektroden von verschiedenen Metallen in der Luft gefunden hat. A. a. O. p. 302 bis 306.

so konnte man, ohne etwas an dem Apparat zu ändern, das Büschellicht beobachten. Das Spectrum, das dieses lieferte, ist außerordentlich schwach, so daß das Auge, welches das Funkenspectrum beobachtet hat, erst einiger Zeit bedarf, um es wahrzunehmen. Besonders schwach ist der rothe und gelbe Theil; nur in dem stärker brechbaren, dem blauen und violetten, lassen sich Streifen erkennen. Gewöhnlich treten unten an dem Büschelspectrum kurze schmale leuchtende Linien hervor, von derselben Art, wie im Funkenspectrum; unter denselben lassen sich sowohl die dem Medium, in welchem das Büschel entsteht, als auch die dem Stoff der Elektroden angehörnden unterscheiden. Es verdanken diese Linien ihre Entstehung kleinen Funken, die man auch mit bloßem Auge in dem Büschel an den Elektroden beobachten kann. In dem Folgenden soll unter Spectrum das Büschellichtes nur das Spectrum verstanden werden, welches das Licht des mittleren Theiles des Büschels giebt. Diese Spectrum erschien in seinem blauen und violetten Theile ähnlich wie das, welches Morin vom Stickstoff angiebt<sup>1)</sup> und nahe ebenso wie das, welches Plücker und Hittorf in den *Philosophical Transactions* 1865 als *Spectrum primi ordinis Nitrogeni* abgebildet haben. Es zeigte einzelne dicht an einander liegende, gleichsam abgeschattirte Banden, fast alle von gleicher Breite. Die weniger gebrochene Seite dieser Banden war schärfer abgegränzt als die andere, welche dunkler schattirt erschien, so daß dadurch diese Banden das Aussehen hatten, als ob sie gekrümmt wären. Die untenstehende Figur zeigt die Vertheilung der Banden im Spec-



trum des in der Luft erzeugten Büschellichtes. F und D bezeichnen die Lage der zwei genannten hellen Linien des

1) S. Wiedemann. Die Lehre vom Galvanismus und Elektromagnetismus, Theil II, S. 876.

**Funkenspectrums.** Die römischen Zahlen beziehen sich auf die Stellen der größten Helligkeit der einzelnen Banden. Der hellste Theil des Spectrums liegt zwischen IV und VIII. Die violette Farbe von diesen Streifen, so wie auch die blaue von X bis XII kann man noch unterscheiden; I bis III sind zu dunkel, um noch ihre Farbe zu bestimmen, und XIV bis XVII sind schon sehr verschwommen. Von XVII nach *D* hin kann man keine Banden mehr unterscheiden. Das Licht erscheint continuirlich, aber sehr schwach.

Wenn man den Faden des Fernrohres auf das Maximum des Lichtes einer der Banden des Büschelspectrums einstellt und sodann durch Auflegen der Leydener Flasche zu der Funkenentladung übergeht, so sieht man, daß jede Bande im Blau und Violet des Büschellichtes mit einer hellen Linie des Funkenspectrums zusammenfällt. Aber die glänzende grüne Linie (mit *F* auf der Zeichnung bezeichnet) und besonders das Roth und Gelb des Funkenspectrums waren im Büschelspectrum kaum bemerkbar. Der blaue und violette Theil der beiden Spectra hat sogar, ungeachtet der Aehnlichkeit der Vertheilung der Lichtmaxima, ein ganz verschiedenes Aussehen, indem im Funkenspectrum die hellen Linien nur wenig gegen den übrigen Theil hervortreten, während in dem schwach leuchtenden Büschelspectrum der Unterschied zwischen den dunklen und leuchtenden Stellen größer ist.

Der Mangel an Roth und Gelb in dem Büschellicht führte zu dem Schluß, daß die Luft bei den verschiedenen Erregungen, welche der Funken- und Büschelentladung entsprechen, verschiedenes Licht ausstrahlt. Da die Funkenentladung nur erhalten wird bei Anwendung einer Leydener Flasche, die Büschelentladung aber ohne solche, so ist die Temperatur bei der ersteren höher, als bei der letzteren. Ohne Zweifel stehen daher die beobachteten Eigenthümlichkeiten bei der Funken- und Büschelentladung im Zusammenhange mit der Temperatur der durch die Entladung erzeugten Erwärmung.

Es war nun zu untersuchen, was eigentlich im Büschel-

licht leuchte. Ich erzeugte dasselbe deshalb sowohl in reinem Stickgas als in Sauerstoff. Hierfür wurde ein Glasrohr benutzt, welches an den Enden in Messing gefaßt war. Die Oeffnungen des Rohres konnten mittelst zweier Kegel aus Messing luftdicht verschlossen werden. Durch jeden dieser Kegel ging ein enges Rohr; außerdem befand sich ein, nach der Länge des Rohres beweglicher Draht in demselben, welcher als Elektrode diente. Mittelst der engen Röhren konnte man das zu untersuchende Gas so lange durch die Glasröhre gehen lassen, bis darin keine Spur von der atmosphärischen Luft mehr zurückgeblieben war. Dann wurden die Oeffnungen verschlossen. Es stellte sich sogleich heraus, daß das Spectrum des in Stickgas hervorgebrachten Büschellichtes mit dem in der Luft übereinstimmte. Dagegen war es im Sauerstoff kaum möglich das Büschellicht zu erzeugen. Schon Faraday hat darauf aufmerksam gemacht<sup>1)</sup>, daß das Büschellicht im Sauerstoff sehr gering im Vergleich mit dem in der atmosphärischen Luft und noch mehr mit dem in Stickgas ist. Ich möchte fast sagen, daß ich niemals reines Büschellicht im Sauerstoff erhalten habe. Denn es wurde nur bisweilen ein schwaches phosphorisches Licht beobachtet, dessen Spectrum keine Spur von hellen oder dunklen Linien zeigte. Bei den Bedingungen, unter denen im Stickgas ein Büschellicht entsteht, erhält man im Sauerstoff nur einzelne deutlich getrennte dünne Funken, deren Farbe ganz, ähnlich der Farbe der gewöhnlichen Funkenentladung im Sauerstoff, nur von viel geringerer Intensität war. Die geringste Beimengung von Stickstoff ändert die Erscheinung. Kurze Zeit nachdem die Röhre mit Sauerstoff gefüllt war, zeigten sich die dem Stickstoff zugehörenden Banden, was offenbar davon herrührte, daß die atmosphärische Luft durch Diffusion in die Röhren eingetreten war. Denn als eine durch Zerschmelzen hermetisch verschlossene Röhre mit Sauerstoff angewendet wurde, trat solche Aenderung nicht ein.

Man kann also hiernach als festgestellt annehmen, daß

1) Faraday's *Researches* Ser. XII, 1457.

das elektrische Büschellicht in der Luft nur von dem Leuchten des Stickstoffs herrührt. Das Glimmlicht in der atmosphärischen Luft verhielt sich ebenso, wie das Büschellicht, mochte es beim Ausströmen der positiven Elektrizität aus einer Spitze in die Luft oder beim Uebergange der Elektrizität zwischen zwei Spitzen erhalten werden. Wiewohl dasselbe nur ein sehr schmales und schwach leuchtendes Spectrum gab, so konnte man doch die hellsten Banden des Büschelspectrums im Stickstoff darin unterscheiden.

Die beiden Bestandtheile der Luft, verhalten sich bei den verschiedenen Entladungen verschieden. Bei der Funkenentladung sendet außer dem Stickstoff auch der Sauerstoff Licht aus, denn die hellen Linien, welche man in dem Funkenspectrum in der atmosphärischen Luft beobachtet, enthalten neben den Stickstofflinien auch die von Sauerstoff. Bei der Büschelentladung verhält es sich anders: bei dieser leuchtet nur der Stickstoff und zwar in anderer Weise als bei der Funkenentladung, was, ohne Zweifel, seinen Grund in der verschiedenen Erwärmung hat, welche bei beiden Arten der Entladung stattfindet.

Dieses verschiedene Verhalten ist auch schon von Hittorf und Plücker beobachtet<sup>1)</sup>. Sie wandten bei ihren Versuchen Inductorien von verschiedener Größe an und konnten theils dadurch, theils durch Einschalten von Leydener Flaschen die Temperatur der Entladung beträchtlich verändern. Diese fand in Glasröhren statt, welche mit mehr oder weniger verdünnten Gasen und Dämpfen gefüllt waren. Sie beobachteten hierbei, daß mehrere Körper verschiedene Spectra bei verschiedenen Temperaturen geben. So führen sie namentlich vom Stickstoff drei verschiedene Spectra an. Das bei der niedrigsten Temperatur erzeugte, das sie das erste Spectrum der ersten Ordnung nennen, enthält die weniger brechbaren Strahlen und erstreckt sich vom Roth bis zum Violett; der helle und gefärbte Hintergrund erscheint durch schwarze Linien so schattirt, daß dadurch einander ziemlich ähnliche schmale

1) *Philosophical Transactions* 1865.



Streifen gebildet werden. Dieses Spectrum nennen Plücker und Hittorf das Spectrum der schattirten Streifen (*sp. of shaded bands*). Das zweite Spectrum der ersten Ordnung umfasst nach ihrer Angabe nur die mehr brechbaren Strahlen von Violet bis zum Gelb. Dieses ist auch getheilt in fast gleiche Felder, in welchen schwarze Linien ziemlich gleich geordnet sind und zwar so, daß wenn man von den weniger zu den mehr gebrochenen Strahlen fortgeht, die Linien immer dicker und dichter gestellt erscheinen. Plücker und Hittorf nennen dieses Spectrum das Spectrum der gestreiften Felder (*sp. of channelled spaces*). Das Spectrum, das sie bei Anwendung der höchsten Temperatur erhielten und daß sie das Spectrum der zweiten Ordnung nennen, zeigte sehr helle Linien in allen seinen Theilen, die hellsten in Grün und Gelb.

Das Spectrum der Funkenentladung in Stickstoff war soweit sich dies nach der Zeichnung beurtheilen läßt, dem Spectrum der zweiten Ordnung nach Plücker und Hittorf gleich, und ist dasselbe, welches Masson, Ångström und van der Willigen, obwohl nicht so ausführlich wie Plücker und Hittorf, beschrieben haben. Ich muß indess bemerken, daß ich, wahrscheinlich wegen der geringen Dispersion und der schwächeren Vergrößerung meines Apparates, die einzelnen von Plücker und Hittorf beobachteten hellen Linien nicht sehen konnte, sondern nur Gruppen von Linien. Das Spectrum der Büschel- und Glimmlicht-Entladung im Stickstoff war ebenso dem zweiten Spectrum der ersten Ordnung, d. h. dem Spectrum der gestreiften Felder nach Plücker und Hittorf, gleich. Die einzelnen, die eigenthümliche Schattirung verursachenden Linien habe ich hier ebenfalls nicht gesehen, wohl aber den Eindruck der Convexität der Felder, welchen diese Linien nach der Angabe jener Gelehrten bewirken. Um mich von der Identität der Büschelentladung im Stickstoff mit der durch eine Geißler'sche Stickstoffröhre zu überzeugen, ließ ich die Entladung eines Inductoriums durch ein Spectralrohr mit Stickstoff hindurchgehen und bestimmte

die Lage der Streifen im Spectrum. Abgesehen davon, daß das Roth und Gelb verhältnißmäßig viel heller in diesem als im Büschelspectrum waren, und daß das ganze Spectrum viel intensiver erschien, war dieß dem Spectrum des Büschellichtes im Stickstoff sowohl wie in der Luft gleich. Bei der Helligkeit des Spectrums von dem Spectralrohr konnte man das verschiedene Aussehen der beiden Enden des Spectrums, so, wie es von Plücker und Hittorf angegeben ist, wahrnehmen. Es ist mir niemals gelungen diese beiden Enden und besonders das erste Spectrum gesondert zu erhalten. Es ist indeß doch möglich, das Licht des einen Endes des Spectrums mehr zu schwächen als das des anderen. So kann man sich überzeugen, daß die Einschaltung eines großen Widerstandes in den Entladungsbogen eines Inductoriums zu einer verhältnißmäßig größeren Verminderung der Intensität des Lichtes der weniger gebrochenen als der mehr gebrochenen Strahlen des Stickstoffspectrums führt. Man kann schon mit bloßem Auge die Veränderung der Farbe des Lichtes wahrnehmen, wenn man einen großen Widerstand in den Bogen einschaltet, besonders wenn man eine Vorrichtung anbringt, um denselben abwechselnd ein- und auszuschalten. Als Widerstand wandte ich eine 4 bis  $4\frac{1}{2}$  Meter lange nasse Schnur an, welche um einen langen Glasstreifen aufgewickelt war. Jedesmal wenn diese Schnur in den Bogen eingeschaltet wurde, erschien das Stickstofflicht dunkler und auch mehr violett als vorher<sup>1)</sup>. Durch den geeigneten Widerstand konnte man das Licht in dem Spectralrohr so modificiren, daß es sich mit dem Büschellicht ganz gleich verhielt und auch schon dem unbewaffneten Auge von gleicher Farbe erschien. In beiden Spectren fehlte der rothe und gelbe Theil fast ganz.

Da das Einschalten einer nassen Schnur die Erwärmung in dem Schließungsbogen und daher auch in dem

1) Der Einfluß der Beschaffenheit des Schließungsbogens auf die Färbung des Entladungsfunkens ist schon von Riefs angegeben. *Die Lehre von der Reibungselektricität* §. 674.

**Spectralrohr schwächt**<sup>1)</sup>, so geht aus diesen Versuchen hervor, daß bei niedriger Temperatur das Stickgas vorzugsweise die stärker brechbaren Strahlen aussendet und die weniger brechbaren, das Roth und Gelb, erst bei höherer Temperatur auftreten. Es steht dies im Widerspruch mit der Angabe<sup>2)</sup> von Plücker und Hittorf, nach welcher Stickgas bei der niedrigeren Temperatur, bei welcher es zu leuchten anfängt, ein gelbes Licht, welches das erste Spectrum der ersten Ordnung giebt, aussendet.

Um ganz sicher darüber zu seyn, schaltete ich einen so großen Widerstand bei der Entladung des Inductoriums ein, daß in dem, in dem Schließungsbogen befindlichen Stickstoffrohr kein Licht bemerkbar war und verminderte dann diesen Widerstand allmählich. Dabei erschien zuerst ein Spectrum, in welchem das Roth und Gelb sehr schwach war, und erst bei geringerem Widerstande trat dieser Theil des Spectrums klarer hervor und überstrahlte bald den stärker brechbaren Theil.

Das verhältnißmäßig frühere Erlöschen der weniger brechbaren Strahlen des Stickstoffspectrums bei Verkleinerung der Intensität des Stroms und bei Erniedrigung der Temperatur des Gases ist jedenfalls bemerkenswerth. Es steht wahrscheinlich im Zusammenhang mit dem zuerst von Plücker beobachteten<sup>3)</sup> und nachher von von Waltenhofen bestätigten<sup>4)</sup> Factum, daß bei fortschreitender Verdünnung eines jeden Gases, durch welches die Entladung eines Inductoriums hindurchgeht, die weniger brechbaren Strahlen früher als die brechbaren erlöschen<sup>5)</sup>. Worauf dieser Zusammenhang beruhe, darüber wage ich bis jetzt keine Aeußerung.

Faßt man das Ergebniß dieser Untersuchung zusammen,

1) Riefs a. a. O. §. 426.

2) §. 33 der erwähnten Abhandlung.

3) Pogg. Ann. Bd. 116, S. 51.

4) Pogg. Ann. Bd. 126, S. 535.

5) Masson (a. a. O. p. 306 bis 308) führt eine Beobachtung an, welche der Angabe von Plücker und v. Waltenhofen widerspricht.

so geht daraus hervor, daß das Büschellicht und ebenso das Glimmlicht auf einem Leuchten des Stickgases beruhen, und zwar werden bei niedriger Temperatur die stärker brechbaren Strahlen vorzugsweise ausgesendet. Bei dieser Temperatur leuchtet der Sauerstoff fast gar nicht.

Es stimmt dies mit der Angabe<sup>1)</sup> von Plücker und Hittorf überein, daß man nicht ganz reines Stickgas anzuwenden braucht um ein reines Stickstoffspectrum zu erhalten, und<sup>2)</sup> daß man in einem mit atmosphärischer Luft gefüllten Spectralrohr das Sauerstoffspectrum nur bei Einschaltung einer Leydener Flasche erhält.

### III. Ueber Widerstandsbestimmungen an Thermosäulen; von W. Beetz.

Wenn eine Thermosäule in den Kreis eines elektrischen Stromes eingeschaltet wird, so bietet sie demselben, wie jeder Leiter, einen Widerstand, außerdem aber setzt sie der primären elektromotorischen Kraft eine secundäre entgegen. Sey z. B. die Thermosäule aus Wismuth und Antimon zusammengesetzt, so erregt der Strom nach der bekannten Beobachtung von Peltier<sup>3)</sup> beim Uebergange vom Wismuth zum Antimon Kälte, bei dem vom Antimon zum Wismuth Wärme. Nach den Untersuchungen von v. Quintus Icilius<sup>4)</sup> und von Frankenhelm<sup>5)</sup> stehen die beim Durchgange eines Stromes durch eine Thermosäule erregten Wärme- und Kältequellen unter sonst glei-

1) A. a. O. §. 15.

2) A. a. O. §. 62.

3) *Ann. de chim. et de phys.* T. LVII, p. 371. Vergl. Moser in *Repert.* T. I, S. 333 und v. Quintus Icilius in diesen *Ann.* Bd. LXXXIX S. 401\*.

4) Diese *Ann.* Bd. LXXXIX, S. 877\*.

5) Diese *Ann.* Bd. XCI, S. 161\*.

chen Umständen in geradem Verhältniß zur Intensität des Stromes, und da, innerhalb gewisser Gränzen, die elektromotorische Kraft einer Thermosäule der Temperaturdifferenz ihrer Löthstellen gerade proportional ist, so steht auch diese elektromotorische Kraft im geraden Verhältniß zur Stromintensität. Ist also die primäre elektromotorische Kraft im Strome  $= E$ ; der gesamte Leitungswiderstand der Kette, den der Thermosäule ausgenommen,  $= R$ ; der Widerstand der Thermosäule  $= x$ , und die durch die Strom-einheit in ihr erregte elektromotorische Gegenkraft  $= k$ , so ist die Intensität, welche der Strom haben würde, wenn sich keine elektromotorische Gegenkraft erzeugte

$$J = \frac{E}{R + x},$$

wenn sie aber erzeugt wird

$$i = \frac{E - ik}{R + x}.$$

Dieser Ausdruck kann aber die Form

$$i = \frac{E}{R + [x + k]}$$

annehmen, d. h. jene, der Stromstärke proportionale Gegenkraft spielt ganz dieselbe Rolle, wie ein, von der Stromintensität unabhängiger Leitungswiderstand. Wenn man daher, um den Widerstand  $x$  der Thermosäule nach der Ohm'schen Methode zu bestimmen, die Säule in den Kreis eines elektrischen Stromes eingeschaltet, so wird dieses  $x$  immer um eine constante Größe  $k$  zu groß gefunden, ohne alle Rücksicht auf  $i$ . Es ist klar, daß auch die Richtung, in welcher der Strom die Thermosäule durchfließt, ohne Einfluß auf das Vorzeichen von  $k$  ist, da die sekundäre elektromotorische Kraft, wie schon Frankenheim<sup>1)</sup> bemerkt hat, unter allen Umständen von der primären zu subtrahiren ist.

An der angeführten Thatsache wird Nichts geändert, wenn die Bestimmung von  $x$  nach der Kirchhoff'schen Methode mit Anwendung eines Brückendrahtes geschieht,

1) A. a. O. S. 176\*.

Ist nämlich  $E$  die elektromotorische Kraft des primären Elektromotors,  $R$  der Widerstand der unverzweigten Leitung, sind  $a$ ,  $b$  und  $c$  die Widerstände der Zweige, welche der Meßapparat enthält,  $x$  ein Widerstand gleich dem der Thermosäule, und sind die Widerstände so gewählt, daß sich  $a : b = c : x$  verhält, also im Brückendrahte  $x$  die Stromstärke gleich Null ist, so kann man, um die Intensität im Leiter  $x$  zu finden, wie Bosscha<sup>1)</sup> gezeigt hat, den Leiter  $x$  einfach aus der Betrachtung fortlassen. Die Stromstärke in  $x$  ist dann

$$J = \frac{E}{R + \frac{(a+c)(b+x)}{a+b+c+x}} \cdot \frac{a+c}{a+b+c+x}$$

$$= \frac{E(a+c)}{R(a+b+c) + b(a+c) + (R+a+c)x}$$

Wird nun für  $x$  die an Widerstand gleiche Thermosäule eingeschaltet, so entsteht in derselben eine elektromotorische Gegenkraft; die Intensität in  $x$  sinkt von  $J$  auf  $i$  herab, und die Gegenkraft nimmt für den Gleichgewichtszustand wieder die GröÙe  $ik$  an. Jetzt ist daher

$$i = \frac{-ik}{b+x + \frac{R(a+c)}{R+a+c}} + \frac{E}{R + \frac{(a+c)(b+x)}{a+b+c+x}} \cdot \frac{a+c}{a+b+c+x}$$

$$= \frac{E(a+c)}{R(a+b+c) + b(a+c) + (R+a+c)[x+k]}$$

Dieser Ausdruck unterscheidet sich von dem für  $J$  gefundenen nur dadurch, daß  $x$  durch  $x+k$  ersetzt ist, also wird auch bei Anwendung der Brückenmethode der Widerstand einer Thermosäule stets um eine von der Stromstärke unabhängige GröÙe zu groß gefunden.

Um dieses Gesetz experimentell zu bestätigen, bediente ich mich zweier Thermosäulen: einer 49 paarigen Wis-muth-Antimon-Säule von Sauerwald und der 769 paarigen Neusilber-Eisen-Säule, welche R. Kohlrausch<sup>2)</sup> construiert und beschrieben hat. Der Leitungswiderstand

1) Diese Ann. Bd. CIV, S. 460\*.

2) Diese Ann. Bd. LXXXII, S. 412\*.

der Thermosäulen soll im Folgenden wieder mit  $x$  bezeichnet werden, dagegen mit  $x'$  deren scheinbarer Leitungswiderstand; wie er im geschlossenen Strome durch das Hinzutreten der elektromotorischen Gegenkraft vergrößert auftritt.

Die Säulen waren mit einer dicken Lage von Baumwolle bedeckt und dann in einen Kasten von Weißblech eingeschlossen, aus dem nur die dicken Leitungsdrähte herausragten. Hierdurch waren sie vor störendem Einfluß der Wärmeleitung, Wärmestrahlung und Luftströmung vollkommen geschützt. Um auch von inneren Störungen: von möglicher Ungleichartigkeit der Löthstellen, von Wärmrückständen an einzelnen Stellen unabhängig zu seyn, wurden in den ersten Versuchsreihen die Thermosäulen bald so eingeschaltet, daß der Batteriestrom vom Wismuth zum Antimon oder vom Neusilber zum Eisen ( $P$ ), bald so, daß er vom Antimon zum Wismuth oder vom Eisen zum Neusilber ( $N$ ) durch die Säulen ging. Jedesmal aber wurde das Galvanometer so in die Leitung eingefügt, daß der Sinn der Ablenkung unverändert blieb. Die Messungen geschahen mittelst des Siemens'schen Stöpselbrückenapparates. Die Bestimmung von  $x'$  bot keine Schwierigkeiten. Wenn man die Größen  $a$  und  $b$  festgestellt, und  $c$  so lange verändert hat, daß bei einem kurzen Anschläge des den Strom schließenden Hebels das Galvanometer einen nur unbedeutenden Ausschlag giebt, also die Gleichgewichtsbedingung  $a : b = c : x$  annähernd hergestellt ist, und man schließt dann den Hebel dauernd, so sieht man den Widerstand schnell wachsen. Ist durch Veränderung von  $c$  das Gleichgewicht wieder hergestellt, so ist der Werth  $x$  gefunden. Um denselben für verschiedene Werthe von  $i$  messen zu können, wurde der Batteriestrom durch 1, 2, 3 oder 4 Grove'sche Elemente erregt. Bei der Größe der Widerstände  $a$  und  $b$  (1000 und 100) und der relativen Kleinheit der Widerstände der Thermosäulen war die in diesen erregte primäre (d. h. dem Quadrate der Stromstärke proportionale) Wärme so gering, daß ihr Einfluß

auf das Leitungsvermögen der die Säulen bildenden Metalle ganz übersehen werden konnte. Das in dem Blechkasten und zwar zwischen die Reihen der Neusilbereisensäule eingeschobene Thermometer zeigte nach Durchführung einer ganzen Versuchsreihe, wie sie in der nächstfolgenden Tabelle dargestellt ist, nie eine Erwärmung, die über  $0^{\circ},3$  hinausging. Die Stromstärke  $i$  wurde nicht direct gemessen. Vielmehr wurde, nachdem der Gleichgewichtszustand im Galvanometer hergestellt war, der Schliesshebel plötzlich geöffnet. Den Ausschlag, welchem dann der Galvanometerspiegel giebt, ist nun, so lange der Strom überall gleiche Widerstände zu durchlaufen hat, der elektromotorischen Gegenkraft, und daher auch der Intensität  $i$  proportional. Er ist im Folgenden direct mit  $i$  bezeichnet. Es wurden folgende Zahlen erhalten, wobei  $A$  die 49 paarige Wismuthantimonssäule,  $B$  die 769 paarige Neusilbereisensäule bezeichnet.

Säule	Elemente	$x'$			$i$		
		$P$	$N$	Mittel	$P$	$N$	Mittel
$A$	1	1,4580	1,4591	1,4585	96,2	95,1	95,6
	2	1,4582	1,4592	1,4587	191,0	189,1	190,0
	3	1,4572	1,4585	1,4578	285,0	284,8	284,7
	4	1,4580	1,4575	1,4577	380,5	378,0	379,2
	Mittel			1,4581			
$B$	1	37,924	37,930	37,927	23,0	25,1	24,0
	2	37,924	37,940	37,932	44,4	44,2	44,3
	3	37,920	37,930	37,930	67,5	68,2	67,8
	4	37,930	37,924	37,927	88,1	88,0	88,0
	Mittel			37,929			

Während also die Stromstärken ungefähr vom Einfachen bis auf das Vierfache wuchsen, blieben die Werthe von  $x'$  fast ganz unverändert.  $x'$  war also  $= x + k$ , wo  $k$  unabhängig von  $i$  ist.

Die Bestimmung von  $x$  wird dadurch schwieriger, dass auch dem kürzesten Anschläge des Schliesshebels sofort ein, durch die elektromotorische Gegenkraft veranlasster Galvanometerausschlag folgt. Um durch diesen nicht gestört



zu werden, öffnete ich unmittelbar nach Schließung jenes Hebels einen zweiten Hebel, welcher bis dahin die Galvanometerschließung hergestellt hatte. Hierdurch wird erreicht, daß der Strom auf das Galvanometer nur während einer Zeit wirkt, welche sehr kurz ist im Verhältniß zur Schwingungsdauer des Galvanometerspiegels. Dadurch kommt  $k$  gar nicht mehr zur Wirkung. Nach jedem Versuche, der das Gleichgewichtsverhältniß noch nicht ergeben hat, muß das Galvanometer wieder geschlossen und so lange gewartet werden, bis der Spiegel vollkommen in seine Ruhelage zurückgekehrt ist. Wiederholte Messungen in dieser Weise angestellt, gaben sehr genau unter einander stimmende Resultate. In der folgenden Tabelle sind solche Messungen von  $x$  und unmittelbar darauf angestellte Messungen von  $x'$  für dieselben Thermosäulen angegeben. Die Differenz  $x' - x$  ist dann der Werth von  $k$  für die gebrauchte Einheit. Die Messungen wurden alle im ungeheizten Zimmer angestellt, so daß die Temperatur im Blechkasten nur zwischen  $10^{\circ}$  und  $15^{\circ}$  schwankte. Für je zwei zusammengehörige Bestimmungen von  $x$  und  $x'$  betrug die Temperaturdifferenz selten mehr als  $0^{\circ},1$ , so daß der wahre Leitungswiderstand der Säulen dadurch nicht merklich verändert wurde. Die benutzten Thermosäulen waren:

- 1) Säule  $A$ , 49paarige Wismuthantimonsäule;
- 2)  $B$ , 769 paarige Neusilbereisensäule; ihr Widerstand war seit Anstellung der früheren Versuchsreihen durch Ausbesserung einer Reihe von Löthstellen ein wenig verändert;
- 3)  $\alpha$ , 420paarige und
- 4)  $\beta$ , 349paarige Neusilbereisensäule, die beiden Theile, in welche  $B$  zerlegt werden kann;
- 5)  $C$ , 15 paarige Wismuthantimonsäule von Stöhrer.

Säule	$x$	$x'$	$k$	$k$ Mittel
<b>A</b>	1,361	1,435	0,074	
	1,413	1,485	0,075	
	1,402	1,477	0,075	
	1,373	1,447	0,074	
	1,370	1,442	0,072	
				0,074
<b>B</b>	36,757	36,888	0,131	
	36,752	36,879	0,127	
	36,753	36,879	0,126	
	36,682	36,811	0,129	
	36,665	36,798	0,133	
				0,129
$\alpha$	19,624	19,696	0,072	
	19,778	19,845	0,067	
	19,659	19,727	0,068	
	19,664	19,729	0,065	
				0,068
$\beta$	17,030	17,088	0,058	
	16,992	17,052	0,060	
	17,057	17,114	0,057	
	17,024	17,079	0,055	
				0,057
<b>C</b>	0,7245	0,7280	0,0035	
	0,7250	0,7280	0,0030	
	0,7285	0,7319	0,0034	
				0,0033

Es hätte nahe gelegen, die Bestimmung von  $x$  auf anderem Wege vorzunehmen, so nämlich wie man den wesentlichen Widerstand einer Kette zu bestimmen pflegt, und wie z. B. Buñsen<sup>1)</sup> den Widerstand seiner Kupferkieskette gemessen hat, indem die Säule selbst als Elektromotor benutzt wird. Hierzu hätte aber den beiden Seiten der Thermosäulen eine ganz bestimmte Temperaturdifferenz gegeben werden müssen, wozu keine derselben vorgerichtet war. Außerdem wird durch die Erwärmung

1) Diese Ann. Bd. CXXIII, S. 505\*.

der einen und die Abkühlung der anderen Seite der spezifische Widerstand der Metalle sehr erheblich verändert, wenn nicht die Erwärmung eben so weit über, wie die Abkühlung unter die mittlere Temperatur getrieben wird. Dies ist aber bei der Anwendung constanter Temperaturen, etwa durch siedendes Wasser und schmelzendes Eis, keineswegs der Fall. Wird dagegen ein Strom durch eine Thermosäule geleitet, so müssen die Metalle trotz der Erwärmung der einen und der anderen Seite ihre mittlere Leitungsfähigkeit behalten, sobald nur innerhalb der beiden Temperaturgränzen die Veränderung des Leitungswiderstandes mit der Temperatur als gleichförmig betrachtet werden darf.

Auf die vorstehenden Betrachtungen wurde ich dadurch geführt, daß R. Kohlrausch<sup>1)</sup> den Widerstand seiner Neusilbereisenkette gemessen und bei seinen Untersuchungen über die Spannungselektricität in der Thermosäule in Rechnung gezogen hatte. Da der Widerstand nach der Ohm'schen Methode, also bei dauernd geschlossenem Strom gemessen war, so mußte er nothwendig zu groß gefunden seyn, und ich wünschte mir ein Urtheil darüber zu verschaffen, von welchem Belang diese Differenz für die Resultate der Rechnung seyn könnten. Da Kohlrausch bemerkte, daß nach Oeffnung des hydroelektrischen Stromes die Thermosäule einen Ausschlag an einem zweiten Galvanometer gab, so wiederholte er die Bestimmung des Widerstandes, während die Säule in entgegengesetztem Sinne eingeschaltet war. Die Resultate beider Messungen differirten um nicht mehr, als um die ohnedies zu erwartenden Beobachtungsfehler. Kohlrausch ist hierbei offenbar von der Ansicht ausgegangen, daß seine Säule durch äußere Einflüsse eine verschiedene Erwärmung beider Pole erfahren habe. Die durch eine solche Erwärmung hervorgerufene elektromotorische Kraft würde sich in der That in der einen Stellung der Säule zur primären Kraft addirt, in der anderen von ihr subtrahirt haben. Da aber der

1) Diese Ann. Bd. LXXXII. S. 417\*.

Ausschlag am Galvanometer die notwendige Folge der durch den Strom selbst erzeugten Gegenkraft war (auf welche man zu jener Zeit noch wenig Aufmerksamkeit gewandt hatte), so half das Umkehren der Säule gar nichts, beide Resultate mußten übereinstimmen, aber beide waren zu hoch. Der Widerstand wurde gleich dem von 611 Zoll Rheochorddraht bestimmt. Da sich das hierbei gebrauchte Rheochord noch in unverändertem Zustande befindet, so verglich ich seine Widerstandseinheit mit der Quecksilber-einheit. Im Durchschnitt aus vier Messungen bei 18° wurde gefunden:

100 Zoll Neusilberdraht = 6,10 Quecksilbereinheiten.

Hiernach würde der Widerstand  $x'$  der Thermosäule damals = 37,217 gewesen seyn. Wird nun z. B. angenommen, daß dieser Werth um die bei meinen Messungen als Mittel gefundene GröÙe  $k = 0,129$  zu groß gewesen sey, so würde das wahre  $x = 37,088$  oder 606 Zoll Neusilberdraht gewesen seyn. Da nun außerdem der Werth  $x$  in der Form  $u = \frac{x\lambda}{x + \lambda}$  in die Rechnung tritt, wo der Werth von  $\lambda$  immer ziemlich groß gegen den von  $x$  ist, so ist der Einfluß der Abweichung in der Bestimmung von  $x$  sehr klein. Er macht sich erst in der dritten Decimale der für  $u$  berechneten Zahlen geltend, während die beobachteten Werthe von  $u$  nur bis zur zweiten Decimale angegeben sind. Jene Versuche behalten deshalb ihre volle Beweiskraft für das Gesetz der elektrischen Spannung in Thermosäulen.

Erlangen, im October 1866.

#### IV. *Die Contrastfarben im Nachbilde;* *von Dr. Fr. Burckhardt.*

(Aus den Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft in Basel;  
 vom Hrn. Verf. mitgetheilt.)

**W**enn auf die Netzhaut Lichtstrahlen einer bestimmten Art, z. B. rothe, einige Zeit einwirken, so wird sie für diese Farbe mehr oder weniger unempfindlich in Folge der Ermüdung durch den Lichtreiz: fällt nachher anderes, z. B. weisses Licht in das Auge, so empfindet die Netzhaut nur diejenigen Lichtstrahlen, durch welche sie vorher nicht gereizt worden ist. Die gemeinsame Einwirkung sämmtlicher nicht rothen Strahlen des weissen Lichtes bringt die Empfindung von Grün hervor. Wird nur eine grössere oder kleinere Fläche der Netzhaut von dem farbigen Lichte gereizt, so ermüdet nur diese Fläche, während die übrige Fläche der Netzhaut ihre volle Empfänglichkeit für den betreffenden Lichtreiz behält. Wird nach der Einwirkung des Reizes das Auge nach einer weissen Fläche gerichtet oder auch geschlossen und vor allem einfallenden Lichte geschützt, so sieht die betreffende Fläche der Retina dieselbe Figur in complementärer Färbung. Dieses Bild heisst das *Nachbild*.

Richtet sich das Auge, in welchem ein Theil der Netzhaut von rothem Lichte gereizt worden, nach einer violetten Fläche, so erscheint ein blaues Nachbild auf violetterm Grunde; weil die gereizte Netzhautfläche für die rothen Strahlen unempfindlich geworden, so empfindet sie nur noch die blauen des violetten Grundes; der übrige Theil der Netzhaut aber, welcher vorher nicht durch rothes Licht gereizt worden, hat seine volle Empfänglichkeit für die violetten Strahlen behalten; daher befindet sich das blaue Nachbild auf violetterm Grunde.

Es leuchtet hiernach ein, dass die vorhergehende Reizung der Netzhaut durch eine Farbe auf die nachfolgende Em-

pfänglichkeit für die Reizung durch eine andere Farbe von Einfluß seyn muß, und da gerade die Empfänglichkeit für die beiden Reizen gemeinsamen Componenten vermindert wird, so muß der Unterschied zwischen beiden Farben größer werden. Alle Erscheinungen des *nachfolgenden Contrastes* lassen sich wohl auf dieses Princip zurückführen.

Wenn nun aber zwei neben einander liegende Flächen der Netzhaut von verschiedenem Lichte gereizt werden bei vollkommen stille stehendem Augapfel, so üben die beiden Farben auf einander eine Einwirkung aus, welche der oben beschriebenen der Richtung nach, wenigstens in weitaus den meisten Fällen, entsprechend, dem Grade nach aber von ihr verschieden ist. Ob dieser Erscheinung eine Veränderung der Empfänglichkeit jeder Netzhautstelle durch den Reiz, welcher auf die benachbarte Stelle einwirkt, zu Grunde liege, wie alle früheren Forscher angenommen haben, oder ob die veränderte Wahrnehmung die Folge einer unrichtigen Beurtheilung der beiden Farben sey, wie in neuester Zeit Helmholtz mit aller ihm eigenen Klarheit wahrscheinlich zu machen gesucht hat, ist zur Stunde noch eine offene Frage, welche dazu auffordert, diese Erscheinung sorgfältig und allseitig zu beobachten. Die Einwirkung einer Farbenfläche auf die benachbarte bei vollkommen ruhendem Auge bezeichnet man mit dem Namen *gleichzeitiger Contrast*.

Alle folgenden Versuche gehören dieser Kategorie an.

Ich beschränke mich vor der Hand auf die Aufzählung der zum größeren Theil neuen Versuche. Sie beziehen sich alle auf den *gleichzeitigen Contrast im Nachbilde*, d. h. es wird untersucht, nicht welcher Contrast im direct gesehenen Bilde auftrete, sondern welche Einwirkung sich im Nachbilde geltend mache.

Die Beobachtungen mit Hülfe des Nachbildes haben vor directen Beobachtungen den gemeinsamen Vorzug, daß sich ein scharfes, gegen die Umgebung deutlich abgegränztes Nachbild nur dann vollkommen entwickelt, wenn sich wäh-

rend der Fixirung der Farbenfläche das Auge vollkommen ruhig verhalten hat. Jede Beobachtung, bei welcher das Nachbild nicht scharf begränzt ist, muß verworfen werden. Nun steht aber diesem Vorzug ein wesentlicher Nachtheil entgegen, welcher in der Ermüdung des Auges nach wiederholten Versuchen besteht. Diesem wird dadurch am einfachsten begegnet, daß man die Beobachtungen der Zeit nach nicht zu sehr häuft, sondern möglichst vertheilt.

Es sind mir aus diesem Gebiete nur zwei beiläufig angeführte Beobachtungen bekannt, welche, so viel ich weiß, bis jetzt noch nicht weiter verfolgt worden sind.

Die erste rührt von Fechner her:

Schaut man einen subjectiven und objectiven farbigen Schatten, welche sich neben einander auf einer weißen Tafel befinden und zum Gleichgewicht gebracht sind, anhaltend an, bis sie dem Auge gewissermaassen mit einem Schleier überzogen erscheinen, und verrückt man dann das Auge, so daß es auf die gemeinschaftliche Umgebung fällt, so giebt jeder Schatten ein Nachbild von der reciproken Farbe. Das Farbensglas muß nicht zu dunkel seyn, damit der Versuch gelinge. Hat man die complementären Schatten durch zwei complementär gefärbte Gläser erzeugt, so kann man dasselbe Phänomen damit erhalten. Der hier angeführte Versuch ist in sofern interessant, als er zeigt, daß diese subjective Farbe nicht minder als die objective fähig ist, ein complementäres Nachbild zu geben.

Da in diesem Versuche die Farben nicht sehr intensiv seyn können, so bedarf es wohl schon besonders empfindlicher Augen, um überhaupt ein deutliches Nachbild zu erhalten. Die Methode möchte sich daher wohl nicht besonders eignen, um Aufschlüsse über die Farbenbeziehungen im Nachbilde zu erhalten.

Eine zweite Beobachtung finde ich bei Helmholtz:

Hat man ein weißes Papierschnitzelchen auf rothem Grund fixirt, und wirft dann das Nachbild auf Weiß, so ist das Nachbild des rothen Grundes blaugrün, das des

kleinen weissen Feldes roth, durch Contrast zu jenem Grün.

Diese Beobachtung enthält den einfachsten Fall der im Folgenden vorkommenden Beobachtungen und kann somit als Ausgangspunkt angesehen werden. Ich werde mich der nun gewöhnlichen Bezeichnungsweise möglichst anschliessen, ohne dass in dieser eine theoretische Ansicht soll eingeschlossen seyn, da ich nicht für zweckmässig halte, wenn jeder Beobachter für dieselben Dinge seine eigenen Bezeichnungsweisen einführt, selbst wenn ihm diese oder jene passender erscheinen sollte. Nur eine kleine Abweichung sey gestattet.

Die Farbe, deren Einwirkung auf eine benachbarte Stelle des Gesichtsfeldes untersucht wird, heisse die *inducirende*; die Farbe, welche durch deren Einwirkung hervorgebracht wird, heisse die *inducirte*. Die Fläche, deren Farbenveränderung untersucht wird, die (*erst*) *reagirende*; die Farbe, welche die reagirende durch die Einwirkung der inducirenden annimmt, heisse die *erst resultirende*, die Fläche, auf welche das Nachbild geworfen wird, heisse der *Grund* (*zweit reagirende*), die Farbe, welche das Nachbild durch Projection auf den Grund annimmt, die *zweit resultirende*. Ist über den Grund nichts Besonderes bemerkt, so ist er farblos.

Als inducirende Fläche dient mir zunächst ein farbiges Quadrat von etwa 3 Zoll Seite; auf der Mitte bringe ich ein kleines weisses Quadrat an, von 0,5 Zoll Seite. Behufs genauer Fixirung ist die Mitte mit einem Nadelstiche versehen. Dieser wird einige Secunden, je nach der inducirenden Fläche bald länger, bald weniger lang, genau fixirt, dann wird zwischen Quadrat und Auge eine weisse Fläche eingeschoben. Bei dieser Anordnung ist die Contrastfarbe im direct gesehenen Bilde in allen Fällen nur unbedeutend, in den meisten kaum wahrnehmbar, im Nachbilde aber tritt dieselbe sehr schön und deutlich auf, was auch für eine inducirende Fläche mag gewählt worden seyn, und zwar ist die im Nachbilde resultirende Farbe des



*reagirenden Feldes immer gleich der Farbe der ursprünglich inducirenden Fläche.*

Wählt man z. B. ein gelbes Quadrat, so besteht das Nachbild aus einem blauen, welches ein kleines gelbes Quadrat einschließt. Die Farben des Nachbildes schwächen sich nach und nach. Es ist mir bei mehreren Versuchen aufgefallen, daß das kleine Quadrat seine resultierende Farbe noch zeigte, nachdem die Farbe des größern Quadrats schon erloschen schien.

Dasselbe Resultat erhält man, wenn das kleinere Quadrat grau oder schwarz ist, nur mit dem Unterschiede, daß das Nachbild des weißen Quadrates dunkel auf hellem Grunde, das des schwarzen aber hell auf dunkelm Grunde erscheint.

Man weiß, daß der Contrast auf einer weißen oder schwarzen Fläche aufhört oder wenigstens in allen Fällen namhaft geschwächt wird, wenn die inducirende und die reagirende Fläche deutlich, etwa durch einen dunkeln oder hellen Strich, von einander getrennt sind. Aber selbst noch unter diesen Umständen zeigt sie sich im Nachbilde, allerdings ebenfalls geschwächt.

Ebenso wird die Contrasterscheinung im directen Bilde aufgehoben oder bedeutend vermindert, wenn die inducirende Fläche die reagirende nicht vollkommen umgiebt. Im Nachbilde aber erscheint der Contrast noch deutlich, wenn man z. B. einen grauen Streifen zwischen zwei grünen legt und fixirt. Das Nachbild besteht aus drei Streifen, welche roth, grün, roth gefärbt sind.

Endlich tritt der Contrast vollkommen zurück, wenn das Auge inducirende und reagirende Fläche deutlich körperlich unterscheidet. also namentlich in verschiedene Entfernungen verlegt. Wird ein grauer Würfel auf eine farbige Fläche gestellt, so wird er keine Contrastfarbe zeigen. Um ihn im Nachbilde zu beobachten, stelle ich den Würfel auf eine Ecke, damit er sich durch die verschiedene Schattirung recht deutlich vom Grunde abhebe. Das Nach-

bild des Würfels ist deutlich mit der inducirenden Farbe gefärbt.

Zwei inducirende Farben bringen auf dasselbe reagirende Weifs, Grau oder Schwarz verschiedene Wirkung hervor, je nach der Anordnung der betreffenden Flächen.

Legt man zwei Farbenquadrate dicht neben einander und quer über die Trennungslinie einen weissen Streifen, z. B. doppelt so lang als breit, und fixirt den Mittelpunkt desselben genau, so erscheint in der Regel der weisse Streifen weifs und die inducirte Farbe wird nicht wahrgenommen; ist selbst im Anfang eine leichte Färbung zu erkennen, so schwindet sie gewöhnlich mit dauernder Fixation; im Nachbilde aber erscheint der Streifen nach den beiden Seiten hin deutlich in zwei verschiedenen Farben, nämlich den beiden inducirenden, am deutlichsten dann, wenn man den Streifen nach der Trennungslinie der inducirenden Flächen durch einen dünnen Strich in zwei gleiche Flächen getheilt hat.

Wählt man z. B. als inducirende Farben Orange und Grün, so erscheint das Nachbild in folgender Anordnung: Neben einander sind ein blaues und ein rothes Quadrat, nach der Seite des blauen ist der Streifen gelb, nach der Seite des rothen aber grün gefärbt. Sollte beim directen Versuch schon eine Spur von Contrast wahrnehmbar gewesen seyn, so ist er ungleich kräftiger, zwingender im Nachbilde.

Haben wir in diesem Versuche die Contrastwirkung auf die beiden Theile des Streifens vertheilt, so können wir auch durch eine andere Anordnung die beiden Wirkungen vereinigen, so dafs die resultirende Farbe die Folge zweier Inductionen ist.

Man legt dicht neben einander drei Streifen in folgender Ordnung:

Blau, Grau, Roth;

im directen Versuche wird man hierbei kaum eine Induction auf Grau wahrnehmen, im Nachbilde aber färbt sich

der mittlere Streifen violett, die beiden äußeren sind natürlich gelb und grün.

Ist in diesem Versuche der graue Streifen nur je auf einer Seite von der inducirenden Farbe berührt, so wird das reagirende Feld im Folgenden je auf zwei Seiten vom inducirenden berührt und die Wirkung verstärkt.

Ein Quadrat sey durch die Diagonalen in vier rechtwinklige Dreiecke getheilt, auf die Mitte legt man ein kleineres ungetheiltes Quadrat, so besteht die ganze Fläche aus einem kleinen Quadrate und vier dasselbe einschließenden Trapezen. Sind nun je zwei einander gegenüber stehende Trapeze von Einer Farbe, die beiden andern aber von einer andern, und das mittlere kleine Quadrat z. B. grau, so wirken zwei Inductionen ein; im directen Versuche wird kaum ein Beobachter eine Contrastfarbe erkennen, im Nachbilde aber tritt sie auf und zwar *gleichmäßig über die ganze reagirende Fläche*. Sie besteht jedesmal aus den beiden Componenten, welche im zweit vorhergehenden Versuche getrennt erhalten worden sind.

Die beiden inducirenden Farben seyen roth und blau, das kleine Quadrat grau; das Nachbild besteht aus zwei grünen und zwei gelben Trapezen, welche ein violettes Quadrat einschließen. Jedes Trapezpaar für sich allein würde eine verschiedene Farbe inducirt haben, das erste roth, das zweite blau, wie der Versuch ebenfalls herstellt; beide combiniren sich zu violett. Oder:

Directes Bild.	Nachbild
Gelb.	Blauroth.
Roth, Grau, Roth,	Grün, Orange, Grün.
Gelb.	Blauroth.
Das inducirende Gelb inducirt	Blauroth,
Das inducirende Roth inducirt	Grün,
Summe der Inductionen	Blau.
Nachbild	Orange.

Sind die Trapeze blau und gelb, so erscheint mir die Resultante grau; die Mischung der beiden Farben mittelst der Farbenscheibe geben ein schmutziges von Grau nicht

weit entferntes Gelb. Ein gleiches Resultat erhält man, wenn Roth und Grün die inducirenden Farben sind.

In diesen Versuchen ist die Contrastwirkung deutlich, doch nur bei kleinem reagirendem Felde; ist das Feld größer, so wird sie zweifelhafter. Ich habe versucht, auch bei dieser Lage der inducirenden Farben durch Theilung des reagirenden Feldes die inducirte Farbe zu theilen. Das graue Quadrat wurde nämlich mit seinen beiden Diagonalen durchschnitten, und also in vier gleichschenklige rechtwinklige Dreiecke zerlegt, von denen jedes einer inducirenden Fläche anlag, von der anderen reagirenden Fläche aber getrennt war. Trotz dieser Theilung erscheint das ganze reagirende Feld im Nachbilde als ein Quadrat von derselben Farbe, wie wenn keine Theilung vorgenommen worden wäre, nur ist es durch zwei weiße Diagonalen in vier Dreiecke zerlegt.

Um die Theilung des reagirenden Feldes noch auffallender zu machen, wurden zwei einander gegenüberstehende Dreiecke schwarz überzogen, während die beiden andern grau blieben. Richte ich nun das innere Quadrat so, daß die beiden dunklen Dreiecke an die beiden hellern, z. B. rothen Trapeze stoßen, so erscheinen im Nachbilde nur die beiden den hellern Dreiecken entsprechenden dunklen deutlich gefärbt, die den dunklen entsprechenden hellen Dreiecke aber erscheinen ganz oder nahe ungefärbt. Richte ich aber das innere Quadrat so, daß die beiden dunkeln Dreiecke an die beiden dunklern, z. B. blauen, Trapeze stoßen, so erscheinen mir auch die beiden hellern Dreiecke des Nachbildes gefärbt, immer in der aus beiden Inductionen zusammengesetzten Resultirenden.

Ich kann und will indessen den beiden letzten Beobachtungen noch keinen hohen Grad von Sicherheit zuschreiben.

Wenden wir uns nun zu den Erscheinungen, welche sich zeigen, wenn nicht ein farbloses, weißes, graues oder schwarzes reagirendes Feld, sondern ein gefärbtes angewendet wird.

In einem farbigen Quadrate befindet sich ein kleines anders gefärbtes, und wird in gleicher Weise, wie oben das weisse, fixirt und dann in Bezug auf das Nachbild untersucht. Man kann nun allgemein aufstellen, dass das Nachbild besteht aus dem zum inducirenden Felde complementar gefärbten grössern Quadrate und einem kleinern Quadrate, dessen Farbe resultirt aus der Mischung der zu reagirenden complementaren und der inducirenden Farbe.

Ist z. B. die inducirende Farbe roth, die reagirende aber rothgelb, so besteht das Nachbild aus einem grünen grossen und einem violetten kleinen Quadrate. Das Nachbild von roth ist grün, das von rothgelb aber blau, die inducirte Farbe roth und also die resultirende violett. Ich habe bei keiner Farbenzusammenstellung eine Ausnahme gefunden. Auch bei dieser Anordnung habe ich auf dem reagirenden Felde im directen Versuche keine bedeutende Contrasterscheinung wahrnehmen können.

Wenn man alle die Anordnungen wiederholt, welche geeignet sind, im directen Versuche die Contrastwirkung aufzuheben oder zu schwächen, so beobachtet man immer noch im Nachbilde deutliche Contrastwirkungen. Ich zähle diese Versuche nicht mehr auf.

Ganz entsprechend verhält sich das Resultat, wenn über die Trennungslinie zweier Farbenquadrate ein Querstreifen einer anderen Farbe gelegt wird. Ich führe als Beispiel folgende Zusammenstellung an:

Die beiden inducirenden Flächen seyen blau und roth-orange, der Querstreifen gelb; das Nachbild erscheint gelb und blau mit blau und violettem Querstreifen. Das Nachbild der inducirenden Flächen bedarf keiner Erklärung; das Nachbild des reagirenden Streifens ist blau (vielleicht etwas violett); auf der einen Seite wird blau, auf der andern roth inducirt, daher sind seine beiden Theile blau und violett. Ein feiner Strich längs der Trennungslinie der beiden inducirenden Flächen theilt im Nachbilde die beiden Theile des Streifens deutlich ab.

Während verschiedene Beobachter schon im directen

Versuche eine deutliche Contrastwirkung wahrnehmen, habe ich immer oder beinahe immer bei sorgfältig angestelltem Versuche den Querstreifen einfarbig gesehen; jedenfalls schien sich die Contrastwirkung mit der Dauer scharfer Fixation auch dann zu mindern, wenn anfangs eine solche eintrat. *Unverkennbar ist aber die Contrastwirkung im Nachbilde bedeutend stärker als im directen Versuche.*

Ich will nun einen Versuche beschreiben, welcher mir schlagender noch als die bisherigen das letztgenannte Factum beweist.

Ich bemalte eine Fläche intensiv carminroth und trug außerdem auf einem weissen Papier verschiedene Töne derselben Farbe auf von dem schwächsten, kaum wahrnehmbaren, bis zur Tiefe der farbigen Fläche selbst; aus jedem schnitt ich ein kleines Quadrat und ging bei dieser Anordnung von folgenden Annahmen aus:

Ein hellrothes Quadrat giebt, wenn es für sich allein auf weissem Grunde betrachtet wird, ein grünes Nachbild, mit einer leicht rothen Contrastfarbe auf der nächsten Umgebung; eine dunkelrothe Fläche inducirt auf irgend einer, sie unterbrechenden reagirenden Fläche eine rothe Färbung; ist nun die unterbrechende Fläche selbst roth gefärbt, so mischt sich die grüne Farbe des Nachbildes mit der rothen inducirten und es resultirt grau, vorausgesetzt, dass die relativen Intensitäten die richtigen sind. Es ist wahrscheinlich, dass der Farbenton der reagirenden Fläche nicht gerade leicht wird zu treffen seyn.

Nun legte ich ein mattröthes Quadrat auf die inducirende Fläche. Das Nachbild erschien nicht viel anders, als wenn ein weisses oder ein hellgraues Quadrat angewandt worden wäre. Darauf nahm ich immer intensiver gefärbte kleine Quadrate; allein ich konnte keine Nüance finden; welche nicht immer noch etwas Gelb im Nachbilde gezeigt hätte. Eine genauere Vergleichung der verschiedenen Farbentöne führte mich auf den Grund des Misslingens, sowie auf ein Mittel zur Abhülfe.

Leichte und intensive Töne des Carmins sind nicht bloß

dem Grade nach, d. h. in dem Verhältniß von Roth zu Weiß verschieden, sondern auch in Bezug auf das Verhältniß von Blau und Roth, oder Blau, Gelb und Roth, so zwar, daß in leichtern Tönen das Blau, in stärkern Gelb und Roth vorherrschen. Man kann sich davon mittelst einer rotirenden Scheibe überzeugen. Schwächt man das Roth einer Carminfläche mit Weiß ab, so erhält man immer gelblichere Nüancen, als diejenigen sind, welche man durch Auftragen des verdünnten Carmins erzeugt. Will man diese mit der rotirenden Scheibe erhalten, so muß Blau beigemischt werden. Will man aber die Farbentöne der rotirenden weiß und rothen Scheibe mit dem Pinsel erhalten, so muß gelb beigemischt werden.

Ich bereitete also auch eine Stufenfolge von solchen Nüancen und begann den Versuch von Neuem. Ein reagirendes Quadrat von ziemlich intensiver Färbung gab nun ein vollständiges Grau. Um die Farbe des reagirenden Feldes noch etwas genauer anzugeben, will ich anführen, daß auf einen Sector von  $290^{\circ}$  Seite ein Sector von  $70^{\circ}$  Weiß genau diese Farbe hervorbringt.

Während im directen Versuche nur eine Contrastwirkung von Hell und Dunkel, aber keine Spur von Farbencontrast wahrnehmbar ist, ist im Nachbilde die inducirte Farbe stark genug, um ein intensives Grün, welches die reagirende Farbe für sich allein als Nachbild zeigt, vollständig aufzuheben.

Beiläufig sey bemerkt, daß der qualitative Unterschied zwischen hellen und dunkeln Carmintönen namentlich solchen Tönen auffallend erscheint, welche nur eine beschränkte Empfindung für die rothen Strahlen haben. Ich bin auf diesen Unterschied vor Jahren zuerst durch einen Farbenverständigen Daltonisten aufmerksam gemacht und durch meine jetzigen Versuche an jene Beobachtung erinnert worden. Derselbe erklärte mir nämlich, daß die blassen Carmintöne an der ablaufenden Fläche einer Farbenschale ihm in ähnlicher Weise verschieden vorkommen

von der intensiven Farbe der Mitte, als wenn neben einander blau und gelb lägen.

Vier Quadrate, von welchen zwei gleich gefärbt, zwei aber verschieden gefärbt sind, werden folgendermaßen nebeneinander gelegt:

Grün,	Gelb,
Gelb,	Orange,

und zwar so, daß sich die Quadrate möglichst vollständig berühren; auf jedes der beiden gelben Quadrate wirken vollständig die gleichen Inductionen ein; es ist daher weder im directen Versuche noch im Nachbilde von einer verschiedenen Färbung der gelben Quadrate etwas wahrnehmbar; die beiden gelben Quadrate sind blau. Wenn man aber die obern und untern Quadrate durch einen schwarzen oder weißen Streifen trennt, so sind die Inductionen auf die gelben Flächen verschieden. Ist nun auch im directen Versuche nicht viel von einer Modification der Farbe zu erkennen, so erscheint sie doch deutlich im Nachbilde; die Wirkung des grünen Quadrates auf das darunter liegende gelbe wird geschwächt und ebenso die des orangenen Quadrates auf das darüber liegende gelbe, während die Wirkung je der daneben liegenden ungeschwächt bleibt; das neben Orange liegende Gelb giebt ein violettes, das andere ein blaues Nachbild.

Es ist bekannt, daß die Erregungen der einen Netzhaut in vielen Fällen für die der andern Netzhaut eintreten können und gleiche Empfindungen und Wahrnehmungen veranlassen, als ob beide Erregungen und Wahrnehmungen veranlassen, als ob beide Erregungen auf eine und dieselbe Netzhaut eingewirkt hätten. Ob nun die inducierende Farbe im einen Auge eine Wirkung auf die reagierende im andern hervorbringe, habe ich mit Hülfe des Stereoscops untersucht.

Ich reihe an einander

für das linke Auge:

für das rechte Auge:

Gelb Weiß, Weiß Gelb; Weiß Blau, Orange Weiß,  
trenne die beiden weißen Streifen des linken Auges und



Blau und Orange des rechten Auges durch einen schwarzen Strich und bezeichne die Mitte desselben deutlich. Die beiden mittleren schwarzen Striche sind in einer solchen Entfernung, daß sie sich in einem gewöhnlichen Stereoskope beim ersten Blicke decken. Damit die Deckung des ganzen Bildes eine möglichst sichere und dauernde sey, sind je die vier Streifen für jedes Auge mit einem schwarzen Rande umgeben. Nun combinire ich die beiden Bilder und erhalte neben einander

Gelb Blau, Orange Gelb,

ohne namhafte Contrastwirkung; Blau und Orange sind deutlich abgetrennt. Ich bemerke, daß das Fixiren nicht in jedem Versuche gelingt, so daß der Versuch wiederholt werden muß. Der Versuch kann als gelungen angesehen werden, wenn das Nachbild recht scharf ist, die farbigen Flächen getrennt und umgeben sind von einem scharfen weissen Striche. Ebenso muß ich anführen, daß im directen Versuche keine gleichmäfsig gefärbte Fläche entsteht wegen des andauernden, nicht zu vermeidenden Wettstreites beider Augen. Trotz dieses Wettstreits bleibt beim gelungenen Versuche die Wirkung nicht aus. Man erhält neben einander

Blau Gelb, Blaugrün Violett.

In diesem Versuche sind die beiden inducirenden Flächen im einen Auge, die beiden reagirenden im andern; durch Verschränkung kann man je eine inducirende und je eine reagirende in ein Auge bringen, doch so, daß der inducirenden Farbe des rechten Auges die reagirende des linken und umgekehrt entspricht. Die Farben werden folgendermassen angeordnet:

für das linke Auge:

für das rechte Auge:

Gelb Weiss, Orange Weiss, Weiss Blau, Weiss Gelb,

wobei wiederum die Mitten durch einen schwarzen Strich getrennt und die Felder von einem schwarzen Striche umgeben sind. Auch hier ist die Wirkung dieselbe, wie wenn die Farben zugleich auf verschiedene Stellen Eines Auges gewirkt hätten.

Störend ist bei diesen Versuchen der Wettstreit beider Sehfelder; etwas vermeiden kann man ihn, wenn man statt Weiß Grau anwendet; allein aufgehoben wird er nicht. Indessen bietet auch noch diese Störung einiges Interesse, indem bisweilen eine Farbe nur die kürzeste Zeit wahrgenommen wird und dennoch ein Nachbild hervorrust. Alle Nachbilder in diesen Versuchen sind deshalb relativ schwach, weil sich jeder Farbeneindruck eines Auges mit dem Grau oder Weiß des andern vermischt. Auch sind die inducirten Farben nur der Art und nicht der Stärke nach den in andern Versuchen erhaltenen entsprechend.

Haben wir bisher die Wirkung je einer inducirenden Farbe auf eine reagirende untersucht, so haben wir nun die Wirkung zweier inducirenden Farben auf eine reagirende zu untersuchen. Als zweckmäßigste Anordnung empfiehlt sich das in vier Trapeze und ein kleines Quadrat eingetheilte Quadrat. Wenn bei den obigen Versuchen ein graues Quadrat als reagirendes Feld angewandt wurde, so war das Nachbild desselben auch grau und wurde durch die Induction zweier Farben so influencirt, daß es in der Mischfarbe der beiden inducirenden erschien. Ist aber das reagirende Feld selbst farbig, so vereinigt sich die Mischung der beiden inducirten Farben mit dem Nachbilde der reagirenden. Je nach der Intensität der beiden inducirten Farben und des Nachbildes wird sich nun die Resultante anders gestalten.

Ich beginne mit einem einfachen Falle.

Sind die beiden inducirenden Farben Gelb und Blau die reagirende aber Roth, so heben sich die beiden Inductionen auf, und das Nachbild von Roth, also Grün, kommt allein zur Geltung. Der Erfolg bleibt sich für jedes reagirende Feld gleich.

Ebenso, wenn die beiden inducirenden Farben Grün und Roth sind, heben sich die beiden Inductionen auf und das Nachbild behält dieselbe Farbe, als ob keine Induction stattgefunden hätte. Durch das vollkommene Gleichbleiben der Nachbildsfarbe mit oder ohne Induction wurde ich auf

die Vermuthung geführt, daß die beiden inducirenden Farben sehr nahe complementar seyn müßten; diese Vermuthung wurde durch einen Versuch mit drehenden Scheiben durchaus bestätigt, indem durch Mischung von 120° Grün und 240° Roth ein sehr reines Grau entstand.

Wählt man aber als inducirende Farben irgend zwei andere, welche nicht complementar sind, so ist die Resultante immer die Summe der drei Farben, nämlich des Nachbildes und der beiden inducirten Farben. Je nachdem sich die Intensitäten des Nachbildes und der inducirten Farben verhalten, erhält man eine Mischung, in welcher diese oder jene vorherrschen. Den Einfluß der einzelnen Componenten kann man nur dadurch deutlich erkennen, daß man in nicht zu fernen Zeiträumen die Versuche durch Weglassen und Hinzufügen der einzelnen Farbenfelder modificirt.

Es seyen die

	erste inducirende Farbe	= Dunkelroth,
	zweite inducirende Farbe	= Hellgelb,
	die reagirende Farbe	= Rosa,
so ist	das Nachbild (ohne Induction)	= Gelbgrün,
	die Summe der Inductionen	= Gelbroth,
	die Resultante	<u>          Gelb,</u>
	natürlich eingeschlossen von Grün und Violett.	

Oder:

	erste inducirende Farbe	= Dunkelblau,
	zweite inducirende Farbe	= Rosa,
	die reagirende	= Grün,
so ist	das Nachbild (ohne Induction)	= Roth,
	die Summe der Inductionen	= Blauviolett,
	die Resultante	<u>          Purpur,</u>

eingeschlossen von Gelb und Grün.

Es bleibt uns fernerhin zu untersuchen, wie sich die Resultanten herausstellen, wenn man das Nachbild nicht auf eine farblose, sondern wieder auf eine gefärbte Fläche projicirt. Eine gefärbte Fläche reflectirt immer vorherrschend Farben einer bestimmten Art, daneben aber in geringerem Grade auch die übrigen Farben und Weiß; es

ist dieß bei den resultirenden Farben wohl zu beachten, indem man sich sonst über manche Erscheinungen nicht Rechenschaft geben könnte.

Wenn man negative Nachbilder von farbigen Objecten auf farbigem Grund betrachtet, so schwinden aus dem farbigen Grunde immer hauptsächlich die Bestandtheile, welche in der primär angeschauten Farbe überwiegen. So läßt ein grünes Object auf gelbem Grunde ein rothgelbes Nachbild, auf blauem Grunde ein violettes. Denkt man sich das Gelb aus Roth und Grün, das Blau aus Grün und Violett zusammengesetzt, dann das Grün in beiden durch Einfluß der Ermüdung vermindert, so ergibt sich der Erfolg, daß das Nachbild im Gelb sich dem Roth, im Blau dem Violett nähern wird. Ueberhaupt liegt die Farbe des Nachbildes immer zwischen der des Grundes und der Complementarfarbe des Objectes und kann, so weit es nur den Farbenton, nicht die Helligkeit betrifft, als eine Mischung von beiden angesehen werden. (Helmholtz, Phys. Opt. S. 367.)

Einfach und lehrreich ist folgender bekannte Versuch: Eine drehbare Scheibe ist je zur Hälfte mit einer Farbe bemalt. Ein Punkt des Trennungsdurchmessers wird einige Zeit fixirt, dann die Scheibe rasch gedreht. Nun nimmt das Auge an jeder Stelle die Farbe im Nachbilde wahr, welche es im directen Bilde an der entgegengesetzten Seite wahrgenommen hatte. Z. B. die beiden Farben seyen links Blau und rechts Roth, ihre Mischung Violett. Die Stelle des Auges, welche mit Blau ermüdet worden, nimmt aus der Mischung vorzugsweise Roth, und die Stelle, welche mit Roth ermüdet worden, Blau wahr. Würde man aber das Nachbild auf eine weiße Fläche projeciren, so erhielte man Grün und Gelb.

Noch etwas zusammengesetzter ist die Farbe des Nachbildes, wenn außer der ersten Erregung durch die ursprüngliche Farbe, und der zweiten Erregung durch die Farbe des Grundes noch ein Einfluß durch irgend eine die ursprüngliche Farbe inducirende andere Farbe ausgeübt wird. Wenn man im vorhergehenden Falle die Resultante,

der Farbe, aber nicht der Helligkeit nach, als Zusammensetzung der Nachbildfarbe und der Grundfarbe ansehen kann, so mischt sich in unserm Versuche noch die inducirende Farbe hinein. Man kann sich das Resultat etwa auf folgende Art zusammenstellen:

1) Inducirendes Feld	Orange.
Reagirendes Feld	Weiss.
Inducirte Farbe	Blau.
Nachbild derselben auf Weiss	Orange = Gelb + Roth.
Grundfarbe	Rosa = Blau + Roth.
	<hr/>
	Resultante Roth

2) Inducirendes Feld	Blau.
Reagirendes Feld	Grün.
Inducirte Farbe	Gelb.
Erste Resultante	Gelbgrün.
Nachbild auf Weiss	bläulich Roth = Blau + Roth.
(mit vorherrschend Roth)	
Grundfarbe	Rosa = Blau + Roth.
	<hr/>
	Resultante Purpur.

Ich habe eine große Anzahl von Farbenzusammenstellungen in dieser Weise untersucht und ausnahmslos ein Resultat erhalten, welches sich nach obenstehendem Schema, welches übrigens durchaus keine Erklärung enthält, entwickeln läßt. Ja es läßt sich dasselbe sogar noch auf zwei inducirende Farben übertragen, obgleich die Combinationen der Farben etwas zweifelhafter werden. Ich führe ein Beispiel an:

Ein grünes Quadrat ist eingeschlossen von zwei blauen und zwei dunkelrothen Trapezen; das Nachbild wird auf eine Rosafläche projecirt, so erscheint das Nachbild des grünen Quadrats Violett mit vorherrschendem Roth.

Erste inducirende Farbe	Blau.
Zweite inducirende Farbe	Dunkelroth.
	<hr/>
Summe	Dunkelviolett.

Reagirendes Feld	Grün.
Inducirte Farbe	Hellgelb.
Erste Resultante	Hellgelblichgrün.
Nachbild auf Weiss	Dunkelbläulichroth.
Grundfarbe Rosa	Bläulichroth.
	<hr/> Purpur.

Die verschiedene Einwirkung des Grundes auf die Resultante mag aus folgender Zusammenstellung ersehen werden:

Direct.		Nachbild.		
		auf Dunkelblau,	Rosa.	Hellgelb.
1. Induc.	Violett.	Grünlich.	Orange.	Gelb.
2. Induc.	Grün.	Violett.	Roth.	Orange.
Reagirende	Orange.	Blau.	Blauviolett.	Grün.

Man kann aber die erstinducirenden Felder so ordnen, daß jedes sein erstreagirendes Feld einschließt und jedes reagirende Feld also nur eine Induction erfährt. Man theilt eine Kreisscheibe in sechs gleiche Sektoren, welche so bemalt sind, daß sich Blau, Grau, Blau, Orange, Grau, Orange folgen, so ist klar, daß je ein grauer Sector nur von den beiden benachbarten entweder orangenen oder blauen Sektoren influencirt wird. Man fixirt nun einige Zeit den Mittelpunkt oder einen benachbarten Punkt des Trennungsdurchmessers der beiden Farben Orange und Blau, und dreht dann die Scheibe rasch um. Der Grund oder die zweitreagirende Farbe ist Rosa, denn es mischen sich Orange und Blau zu diesem Farbentone, das Nachbild des von Orange eingeschlossenen grauen Sectors erscheint Roth; das Nachbild des von Blau eingeschlossenen Sectors aber Violett.

Es inducirt nämlich Orange auf dem Grau Blau, dessen Nachbild Orange sich mit Rosa zu Roth zusammensetzt; ebenso inducirt Blau auf Grau Orange, dessen Nachbild sich mit Rosa zu Violett zusammensetzt. Bei diesem Versuche bemerkte ich, daß die auf seitliche Theile der Netzhaut fallenden Partien der grauen Sektoren schon

im directen Bilde, wenn auch schwach, complementär zum inducierenden Grunde gefärbt erscheinen.

Ersetzt man die grauen Sektoren durch gelbe, so erhält man eine Reihe von Contrastwirkungen, welche nicht ganz einfach aus einander zu legen sind.

Dem directen Bilde bei ruhender Scheibe:

Blau, Gelb, Blau, Orange, Gelb, Orange  
entspricht auf der gedrehten Scheibe ein Nachbild:

Orange, Blauviolett, Orange, Blaugrün, Roth, Blaugrün.

Betrachten wir zunächst die Wirkungen auf die gelben Sektoren:

Blau inducirt auf Gelb Orange,  
das Nachbild ist Blau.

Orange inducirt auf Gelb Grün, weil das Roth hauptsächlich zur Wirkung kommt,  
das Nachbild ist Purpur.

Beide Farben werden auf eine Fläche projicirt, welche aus der Mischung von Blau, Gelb und Orange besteht; man kann die entstehende Nüance als weißliches Orange bezeichnen; die Farbe ist wenig intensiv.

Blau auf Weißlich Orange giebt Blauviolett.

Purpur auf Weißlichorange giebt Roth.

Es ändern sich natürlich auch die Farbentöne der andern Sektoren entsprechend der Veränderung, welche die Mischfarbe erlitten hat; indem sich nämlich Gelb beimischt, wird aus der im vorhergehenden Versuche erhaltenen blauen eine blaugüne, aus der orangenen eine gelblich nüancirte Resultante entstehen. Und hiermit ist die ganze Farbenfolge der Hauptsache nach abgeleitet.

#### Resultate.

Als hauptsächlichste Resultate vorliegender Untersuchung ergeben sich folgende:

1. Der gleichzeitige Contrast tritt nicht bloß beim directen Sehen farbiger Flächen, sondern auch im Nachbilde auf.
2. Der gleichzeitige Contrast im Nachbilde ist immer

stärker, als im direct gesehenen Bilde; er tritt im Nachbilde mit grofser Bestimmtheit auf, wenn er im directen Bilde entweder ganz fehlt, oder auf jede Weise geschwächt worden ist.

3. Bei einem inducirenden und einem farblosen reagirenden Felde zeigt das Nachbild des reagirenden auf farblosem Grunde immer die Farbe des inducirenden. (NB. Nur der Art, nicht der Helligkeit nach, wie auch im Folgenden.)
4. Bei zwei inducirenden und einem farblosen reagirenden Felde zeigt das Nachbild des reagirenden auf farblosem Grunde:
  - a) entweder je nach den beiden Seiten hin eine verschiedene Farbe, und zwar jedesmal die abgeschwächte Farbe des inducirenden Feldes;
  - b) oder über die ganze Fläche dieselbe Farbe, nämlich die Mischung der beiden inducirenden Farben.
5. Bei einem inducirenden und einem farbigen reagirenden Felde zeigt das Nachbild des reagirenden auf farblosem Grunde eine Farbe, welche besteht:
  - a) aus der Farbe des Nachbildes des reagirenden Feldes (ohne Induction);
  - b) aus der inducirenden Farbe.
6. Bei zwei inducirenden und einem farbigen reagirenden Felde zeigt das Nachbild des reagirenden Feldes auf farblosem Grunde:
  - a) entweder zwei getrennte Farben, von denen jede besteht:
    - $\alpha$ . aus der Nachbildsfarbe des reagirenden Feldes (ohne Induction),
    - $\beta$ . aus der angränzenden inducirenden Farbe;
  - b) oder nur eine gleichmäfsig verbreitete Farbe, bestehend aus der Mischung von drei Farben, nämlich:
    - $\alpha$ . der Nachbildsfarbe des reagirenden Feldes (ohne Induction),
    - $\beta$ . der Mischung beider inducirenden Farben.



7. Ein farbiger Grund als zweitreagirende Farbe modificirt die Resultante in der Art, daß sich seine Farbe der auf farblosem Grunde wahrgenommenen beimischt und bald verstärkend, bald aufhebend einwirkt.

**V. Ueber die Absorption und dialytische Trennung der Gase durch Colloidscheidewände;  
von Thomas Graham.**

(Aus den *Phil. Transact. f.* 1866 vom Hrn. Verf. mitgetheilt.)

**Theil I. — Wirkung einer Scheidewand von Kautschuck.**

Gemischte Gase müssen einen erheblichen Unterschied im Diffusionsvermögen und specifischen Gewicht haben, wenn sie in irgend einem größeren Maasse dadurch getrennt werden sollen, daß ihre Molecüle durch eine poröse Scheidewand, wie eine Graphitplatte oder die Wandung einer unglasirten irdenen Röhre, in ein Vacuum gehen. Die Wirkung der Atmolyse ist daher sehr beschränkt bei der Trennung des Sauerstoffs und Stickstoffs von den Gasen der atmosphärischen Luft, welche sich so wenig in der Dichtigkeit von einander unterscheiden. — Substanzen, welche sich im flüssigen Zustand befinden, gestatten oft eine weit vollständigere Trennung als Gase, wenn man die eigenthümliche Anwendung von dialytischen Scheidewänden mit der Wirkung der Diffusion der Flüssigkeiten verbindet.

Es ist klar, daß hier nicht von einer Art Dialyse der Gase die Rede seyn kann, denn die Dialyse erfordert den Durchgang einer Substanz durch eine aus weichem Colloidstoff bestehende Scheidewand, welche vollständig frei von offenen Canälen und daher für Gase als solche undurchdringlich seyn muß. Dennoch läßt sich die Flüssigkeits-Dialyse auch bei der Behandlung der Gase verwerthen, da die Gase allgemein den flüssigen Zustand anneh-

men, wenn sie von Flüssigkeiten oder aufgeweichten Colloiden absorbiert werden. Wenn Wasser Luft enthält, so hat es flüssigen Sauerstoff und Stickstoff in Lösung, und die letzteren werden dadurch für die Flüssigkeits-Diffusion und Dialyse geeignet, und durchdringen auch so die thierische Membran während der Respiration.

Vor längerer Zeit entdeckte Dr. Mitchell zu Philadelphia das Vermögen der Gase durch eine dünne Platte von Kautschuck zu gehen, sowie durch die kleinen durchscheinenden Ballons, welche Dr. Mitchell zuerst aus dieser Substanz verfertigte; ins Besondere bemerkte er, daß solche Ballons schneller zusammen fielen, wenn sie mit Wasserstoff als wenn sie mit atmosphärischer Luft aufgeblasen, und noch schneller, wenn sie mit Kohlensäure gefüllt waren, und er verband die letztere Thatsache mit der Beobachtung, daß ein festes Stück Kautschuck sein eigenes Volumen aufzusaugen vermag, wenn es lange genug in dem reinen Gase gelassen wird. Mittelst einer eigenthümlichen Vorrichtung fand Dr. Mitchell, daß verschiedene Gase mit ungleicher Geschwindigkeit und freiwillig durch die Kautschuckhaut gehen, wenn auf der andern Seite atmosphärische Luft ist; von Ammoniak tritt in 1 Minute ebenso viel durch, wie von Schwefelwasserstoff in  $2\frac{1}{2}$  Minuten; von Cyan in  $3\frac{1}{2}$  Minuten; von Kohlensäure in  $5\frac{1}{2}$  Minuten; von Stickstoffoxydul in  $6\frac{1}{2}$  Minuten; von Arsenikwasserstoff in  $27\frac{1}{2}$  Minuten; von ölbildendem Gas in 28 Minuten; von Wasserstoff in  $37\frac{1}{2}$  Minuten; von Sauerstoff in 1 Stunde und 53 Minuten; von Kohlenoxyd in 2 Stunden und 40 Minuten; bei Stickgas scheint der Durchgang sogar noch langsamer zu seyn als beim Kohlenoxyd<sup>1)</sup>.

Es ist zu bemerken, daß diejenigen Gase, welche durch Druck leicht flüssig werden und im Allgemeinen auch sehr löslich in Wasser oder anderen Flüssigkeiten sind, am schnell-

1) Ueber das Durchdringungsvermögen von Flüssigkeiten, von J. K. Mitchell M. D. — *Philadelphia Journal of Medical Sciences*, T. XIII, p. 36; auch *Journal of the Royal Institution*, T. II, p. 101, 307, London 1831. (Auch Ann. Bd. 28, S. 334 und 352.)

sten durchdringen. Die Abhandlung des Dr. Mitchell erfährt bald nach ihrem Erscheinen eine eingehende Beurtheilung durch den Dr. Draper in New-York, der auch viele neue Beobachtungen über den Durchgang von Gasen und Flüssigkeiten durch häutige Scheidewände hinzufügte <sup>1)</sup>. Diese ersten Speculationen verlieren indess dadurch viel von ihrem Werth, daß sie die beiden oben bereits angedeuteten Erwägungen nicht in Betracht ziehen, welche zum vollen Verständniß dieser Phänomene ganz wesentlich erscheinen, nämlich, daß Gase, wenn sie von Flüssigkeiten und solchen Colloïdsubstanzen wie Kautschuck absorbiert werden, selbst in den flüssigen Zustand übergehen, und daß ihr Durchgang durch flüssige und colloïdale Scheidewände dann durch die Thätigkeit der Flüssigkeits- und nicht der Gas-Diffusion bewirkt wird. In der That kann die vollständige Aufhebung jeder durch den Gaszustand bedingten Wirkung nicht genug berücksichtigt werden.

Dr. Mitchell war durch eine einzelne zufällige Beobachtung zu dem Schluß gekommen, daß Kautschuck, wenn es Kohlensäure eingesogen hat, sein Volumen vergrößert, ein Resultat, welches von der Porosität der festen Masse erwartet und dann für die Erklärung des Durchdringens gasiger Flüssigkeiten angenommen wurde. Als aber 50 Grm. einer 0,6<sup>mm</sup> dicken Kautschuckplatte in Kohlensäure über Quecksilber gebracht wurden, sah man, daß das Kautschuck binnen 24 Stunden bei 15° allmählich 0,78 Volumen Gas absorbierte, wovon 0,7 Volumen schon in der ersten Stunde aufgenommen wurden. Die Masse des Kautschucks war zuvor durch die Verdrängung von Quecksilber aus einer Flasche, wie man sie für das specifische Gewicht anwendet, mit Sorgfalt bestimmt, und dann wieder, als das Kautschuck mit kohlensaurem Gas beladen war; es verdrängte bis auf ein Hundertel eines Grammes dieselbe Menge Quecksilber.

1) Ueber die Kräfte, welche die Organisation der Pflanzen erzeugen, mit einem Anhang enthaltend mehrere Aufsätze über Capillarattraction, Electricität und die chemische Wirkung des Lichts von John William Draper M. D.

Keine meßbare Veränderung hatte in dem Volumen des Kautschucks stattgefunden. Es mag hinzugefügt werden, daß die absorbirende Kraft des vulcanisirten Kautschucks für Kohlensäure geringer zu seyn scheint als die des Kautschucks im natürlichen Zustand, da bei einem vergleichen den Versuch nur 0,57 Volumen gefunden wurden.

Die Durchdringung des Kautschucks von Gasen kann sowohl mittelst ihres Durchgangs in den leeren Raum als auch in die Atmosphäre eines andern Gases wie bei Dr. Mitchell's Versuchen dargethan werden. Das Diffusiometer, welches aus einer Glasröhre von etwa 22<sup>mm</sup> Durchmesser und 1<sup>m</sup> Länge besteht, und oben durch eine dünne Gypsplatte geschlossen, unten aber offen ist, läßt sich mit Vortheil zu solchen Versuchen anwenden. Eine dünne Kautschuckhaut von einem kleinen Ballon wird über das obere Ende der Röhre gespannt, wo sie von der Gypsplatte gestützt, mit Kupferdraht umwickelt und mit den Rändern mittelst heißer Guttapercha an das Glas gekittet wird. Sobald nun die Röhre mit Quecksilber gefüllt und umgekehrt ist, entsteht oben ein Torricellisches Vacuum, in welches allmählich die atmosphärische Luft durch die Kautschuckhaut eindringt und die Quecksilbersäule in der Röhre herabdrückt. Um das Eindringen verschiedener Gase zu vergleichen, wird eine Kappe von dickem vulkanisirtem Kautschuck auf das obere Ende des beschriebenen Diffusiometers gesetzt und mit geschmolzener Guttapercha angekittet; die Kappe ist in der Art, wie oft bei Gasversuchen, mit einem Ein- und Ausgangsrohr für das Gas versehen. Das zu untersuchende Gas kann auf diese Weise von dem Apparat, worin es dargestellt ist, oder aus dem Gasometer, worin es aufgesammelt ist, in die Kappe oder obere Kammer des Diffusiometers geleitet werden, während dem Ueberschuß des zuströmenden Gases durch das Abzugsrohr in der Kappe der Ausgang in die atmosphärische Luft gestattet ist. Die Gypsplatte, welche zur Stütze der Kautschuckhaut dient, ist so porös, daß sie den Widerstand, welchen das Gas beim Durchdringen der Kautschuck-

haut erfährt, nicht merklich erhöht, und da sie ihrerseits keine absorbirende Kraft besitzt, so kann sie vollständig außer Betracht gelassen werden.

Es wurde an dem nämlichen Tage ein Vergleich über den Durchgang durch eine Kautschuckhaut gemacht mit Kohlensäure, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff; das Barometer stand auf 773<sup>mm</sup>, das Thermometer auf 23 bis 23,5° C. Die Zeit, während welcher die Quecksilbersäule im Diffusiometer von 748 auf 723<sup>mm</sup> und dann von 723 auf 698<sup>mm</sup> fiel, wurde in Secunden notirt; alle Gase waren sorgfältig getrocknet.

Tafel I.

## Durchgang von Kohlensäure.

Höhe der Quecksilbersäule im Diffusiometer	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
748 <sup>mm</sup>			
723	107 Sec.	102 Sec.	102 Sec.
698	143	138	138
	250	240	240

Der Durchgang der Kohlensäure ist hiernach beträchtlich schneller als der des Wasserstoffs und der beiden folgenden Gase:

Tafel II.

Höhe der Quecksilbersäule im Diffusiometer	Durchgang von					
	Wasserstoff		Sauerstoff		Stickstoff	
	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 1	Versuch 2
748 <sup>mm</sup>						
723	277 Sec.	270 Sec.	545 Sec.	554 Sec.	1413 Sec.	1428 Sec.
698	316	323	727	722	1832	1850
	593	593	1272	1276	3245	3278

Ein zu derselben Zeit mit der atmosphärischen Luft aber nur einmal angestellter Versuch ergab 1318 Sec. und 1524 Secunden für die beiden Stufen, oder 2842 Secunden

für die ganze Fallhöhe; die Durchgangszeit der Luft liegt daher zwischen derjenigen des Sauerstoffs und Stickstoffs.

Obwohl diese Zahlen nicht die nahe Uebereinstimmung zeigen, wie sie aus leicht ersichtlichen Gründen bei den Diffusions- und Transpirationsversuchen erscheint, so geben sie doch einen vergleichbaren Werth für das Durchdringen verschiedener Gase durch Kautschuck, der für manche praktische Zwecke von Nutzen seyn kann.

Bei einer andern Gelegenheit wurden Kohlenoxyd und Sumpfgas ( $\text{C H}_4$ ) mit einander verglichen, wobei dieselbe Kautschuckhaut auf dem Diffusiometer blieb; Barometerstand 768<sup>mm</sup>; Thermometer 19°,5 C.

Tafel III.

Höhe der Quecksilbersäule im Diffusiometer	Durchgang von								
	Kohlenoxydgas		Wasserstoff		Kohlensäure			Sumpfgas	
	Vers. 1	Vers. 2	Vers. 1	Vers. 2	Vers. 1	Vers. 2	Vers. 3	Vers. 1	Vers. 2
748 <sup>mm</sup>	Sec. 1620	Sec. 1631	Sec. 435	Sec. 434	Sec. 125	Sec. 119	Sec. 117	Sec. 803	Sec. 821
723	1620	1631	435	434	125	119	117	803	821
698	1920	1924	505	511	170	169	172	1009	1045
	3540	3555	940	945	295	288	289	1812	1866

Um die Resultate zusammenzufassen, sind die Zeiten daraus abgeleitet, in welchen ein constantes Volumen der verschiedenen Gase von dem Kautschuck durchgelassen ist, wobei die Durchgangszeit der Kohlensäure als die kürzeste des Vergleiches wegen zur Einheit genommen wurde.

Kautschuck wird von gleichen Gasvolumen durchdrungen.

von Kohlensäure	in der Zeit 1
» Wasserstoff	» » » 2,470
» Sauerstoff	» » » 5,316
» Sumpfgas ( $\text{C H}_4$ )	» » » 6,326
» Atmosphärischer Luft	» » » 11,850
» Kohlenoxydgas	» » » 12,203
» Stickstoff	» » » 13,585

Nimmt man die Zeiten gleich, so drückt das durchgehende Volumen eines jeden Gases die Geschwindigkeit des Durchdringens aus.

Kautschuck wird in gleichen Zeiten durchdrungen  
von Stickstoff mit der Geschwindigkeit 1

» Kohlenoxydgas	»	»	1,113
» Atmosph. Luft	»	»	1,149
» Sumpfgas ( $\text{CH}_4$ )	»	»	2,148
» Sauerstoff	»	»	2,556
» Wasserstoff	»	»	5,500
» Kohlensäure	»	»	13,585.

Wenn man die Umstände erwägt, unter denen die Gase durch die Kautschuckhaut in das Vacuum treten, so ist nicht zu erwarten, daß sich eine Beziehung unter den vorstehenden Zahlen finden werde, wie zwischen den Coëfficienten der Gasdiffusion. Die Absorption des Gases durch Kautschuck muß zunächst von einer Art chemischer Verwandtschaft abhängen, welche zwischen dem Gas und der Kautschucksubstanz besteht, ähnlich der Anziehung, die zwischen einem löslichen Körper und seinem Lösungsmittel angenommen wird, und eben zur Auflösung führt. Da die Kohlensäure in Aether und flüchtigen Oelen löslich ist, so kann es nicht Wunder nehmen, daß sie auch von den Kohlenwasserstoffen des Kautschucks gelöst wird. Indem nun das Kautschuck von dem flüssig gewordenen Gas durchtränkt wird, gelangt das letztere zur Verdampfung in das Vacuum und erscheint auf der anderen Seite der Membran wiederum in Gasgestalt. Nun ist bekannt, daß eine solche Verdampfung im leeren Raum und in einem andern Gas sich gleich bleibt, da ja in beiden Fällen die gleiche Gasdiffusion stattfindet. Es ist daher nicht unerläßlich, daß wie in den oben beschriebenen Versuchen auf der einen Seite der Kautschuckhaut ein Vacuum sey; ein Gas außerhalb kann ebenfalls wie bei den Versuchen des Dr. Mitchell das Vacuum vertreten. — Die Zahlen für die Geschwindigkeit des Durchganges in der letzten Tafel lassen sich demnach auch so ansehen, als stellten sie annähernd

die relative Absorption und Liquefaction der verschiedenen Gase durch die Substanz des Kautschucks dar.

Der Durchgang der Gase durch Kautschuck geht auch aus dem schnellen Zusammenfallen des kleinen Ballons hervor, wenn derselbe mit Kohlensäure, mit Wasserstoff oder selbst mit Sumpfgas gefüllt ist, und liefert dadurch einen Vergleich mit atmosphärischer Luft. Den entgegengesetzten Fall beobachtet man, wenn das aufblasende Gas reiner Stickstoff ist; der Ballon zeigt sich dann nach wenigen Stunden noch weiter ausgedehnt, da von der Atmosphäre ausserhalb mehr Sauerstoff hineintritt, als in derselben Zeit Stickstoff aus dem Ballon entweicht. Die Bestandtheile auf beiden Seiten der Membran gleichen sich indessen aus, bis schliesslich das Gas innerhalb des Ballons dieselbe Zusammensetzung hat wie die äussere Luft. Ein mit Stickgas angefüllter Ballon vergrösserte in Verlauf von 24 Stunden nach einer ungefähren Messung seinen Durchmesser von 132 auf 136<sup>mm</sup>; andererseits fiel ein mit reinem Sauerstoff gefüllter Ballon in derselben Zeit von 150 auf 113<sup>mm</sup> im Durchmesser. In 48 Stunden zog sich der Durchmesser eines mit Wasserstoff gefüllten Ballons von 154<sup>mm</sup> auf 87<sup>mm</sup> zusammen, und enthielt dann noch 250 Cubikcentim. Gas, wovon 53 Cubikcentim. von Pyrogallussäure und Kali absorbirt wurden, was auf die Gegenwart von 21,2 Proc. Sauerstoff oder ziemlich dasselbe Verhältniss wie in der äusseren Atmosphäre hinweist.

Wird das obere Ende eines Diffusiometers mittelst einer dünnen Kautschuckhaut verschlossen, und das Instrument über Quecksilber mit Wasserstoff gefüllt, so bemerkt man eine langsam eintretende Contraction, die aber zu einem grösseren Maasse anwächst, als der Diffusion des Wasserstoffgases zuzuschreiben ist. Als sich anfänglich 249 Raumtheile Gas in der Röhre befanden, stieg die Quecksilbersäule oder die Volumenverminderung um 1,5 Raumtheile in der ersten Stunde; 1,5 Theile in der zweiten Stunde; 2,0 in der dritten Stunde; 3 in der vierten Stunde und überhaupt 51 Theile in den ersten 24 Stunden. An



den folgenden Tagen betrug das Steigen 42; 59; 37; 29; 13; 5; 1; 0,5; 0,5 (in zwei Tagen) und 0,0; das ursprüngliche Volumen von 249 Raumtheilen Wasserstoff war schließlic von 53 Volumen atmosphärischer Luft ersetzt. Barometer 747<sup>mm</sup>; Thermometer 21°,1. Die hier zuletzt vorhandenen Volume verhalten sich wie 1 zu 4,7; bei der Gas-Diffusion wie 1 zu 3,8.

Ein mit Luft gefüllter Ballon verringerte innerhalb 48 Stunden seinen Durchmesser von 150 auf 147<sup>mm</sup> und zwar lediglich durch die mechanische Wirkung der Elasticität der Membran, welche das eingeschlossene Gas zusammendrückte. Diese kleinen Ballons variiren von 0,75 bis 1 Grm. im Gewicht. Betrachtet man nun ihre Gestalt als eine genau kugelförmige, so würde ein Ballon von 150<sup>mm</sup> Durchmesser eine Oberfläche von 0,0706 Quadratmeter haben (5,905 Zoll engl. im Durchmesser und 0,08454 engl. Ellen Oberfläche). Wird das Gewicht des Ballons zu 1 Gr. angenommen, so wird die Dicke der Haut  $\frac{1}{76,686}$  <sup>mm</sup>, wenn man das specifische Gewicht des reinen Kautschucks = 1 setzt, oder  $\frac{1}{76,01}$  <sup>mm</sup>, wenn die Dichte 0,93 ist. Die letzte Dicke beträgt  $\frac{1}{1930,6}$  eines Zolles, d. h. es müssen nahe 2000 solcher Blätter übereinander gelegt werden, um die Dicke eines einzigen Zolles zu erhalten. Dennoch scheint solch eine Kautschuckhaut keine Porosität zu besitzen und in Bezug auf Gase einer flüssigen Haut zu gleichen, die sich in dieser Hinsicht von einem Blatt Papier, einer dünnen Platte Graphit, Thonwaare oder selbst Guttapercha vollständig unterscheidet, wie sich weiterhin ergeben wird. Die zuletzt genannten Stoffe scheinen alle von offenen Canälen oder Poren durchzogen zu seyn, die so weit sind, daß sie den Gasen gestatten durch ihre eigene moleculare Diffusionsbewegung durchgetrieben zu werden. Flüssigkeiten dagegen und Colloide haben eine nirgend durchbrochene Structur und bieten zur Gasdiffusion keine Ge-

legenheit; sie bilden selbst in der dünnsten Haut für Gase eine undurchdringliche Scheidewand.

Die Temperatur hat auf die Durchdringung des Kautschucks einen grossen Einfluss und unstreitig aus zwei Ursachen zu gleicher Zeit. Ein Wachsen der Temperatur kommt ohne Zweifel das Flüssigwerden aller Gase durch Druck, und folglich auch bedeutend die Absorption derselben durch Flüssigkeiten oder Colloïde. Allein diesem Einfluss der Wärme scheint im Kautschuck das Streben des Colloïds entgegenzuwirken, wonach es in der Hitze weicher wird und mehr von den Eigenschaften eines flüssigen Körpers, dagegen weniger von denen eines festen annimmt. Sicher ist, dass die Kautschuckhaut bei steigender Temperatur für Gase durchdringbarer wird, wenn auch in einem mässigen Umfang. Diefs zeigte sich deutlich bei Versuchen mit Seidenzeug, welches auf der einen Seite mit Kautschuck überzogen war, wie solches als wasserdichter Stoff verkauft wird. Ohne das einzelne der Versuche schon hier zu besprechen, sey nur im Allgemeinen bemerkt, dass, als die atmosphärische Luft durch diese Kautschucksorte in den leeren Raum drang, durch jeden Quadratmeter Oberfläche die Luft in nachstehendem Verhältniss ging:

Bei 4° C.; 0,56 Cubikeentimeter Luft in 1 Minute

„ 14° „ 2,25 „ „ 1 „

„ 60° „ 6,63 „ „ 1 „

Die Gasvolumen sind sämmtlich auf 760<sup>mm</sup> Barometerstand und 20° C. reducirt.

Diese Zahlen sind wahrscheinlich nicht constant, denn die Wirkung der Temperatur auf das Kautschuck scheint sehr von der Zeitdauer abzuhängen, während welcher die Temperatur unterhalten wird, da ihre Aenderungen Stunden, selbst Tage erfordern um die Aenderungen in der Erweichung zu vollenden. Bekanntlich treten auch die Starrheit des Kautschucks in der Kälte und das Erweichen des Kautschucks in der Wärme nur langsam und schrittweise ein.

Mit dem Erweichen des Kautschucks durch Wärme scheint die das Gas zurückhaltende Kraft des Kautschucks verändert zu werden. Wenn Kautschuck zuerst bei 20° Kohlensäure aufgenommen hat, dann durch Kälte starr wird und nun an die freie Luft gelangt, so scheint es seine Kohlensäure langsamer zu verlieren, als wenn dasselbe Kautschuck ebenso mit Kohlensäure behandelt sogleich im weichen Zustand ausgesetzt wird. Die Menge Kohlensäure, welche im ersten Fall zurückblieb, betrug 10,76 Proc., im letzten 7,08 Proc. von dem Volumen des Kautschucks, nachdem dieses auf dieselbe Weise 48 Stunden war ausgelegt worden. Obwohl dieser Punkt noch nicht ausreichend geprüft ist, so wurde er hier doch wegen der Analogie zur Sprache gebracht, welche zwischen dem Kautschuck und den hämmerbaren Metallen in dem Vermögen besteht ein Gas zu absorbiren, wenn sie durch Hitze erweicht sind und dasselbe mit großer Zähigkeit festzuhalten, wenn sie nachher in Folge der Abkühlung erstarren.

Die Verdichtung des Sauerstoffgases durch eine aus einem Kautschuckblock herausgeschlagene Masse wurde nun untersucht, indem 50 Grm. dieser Substanz mehrere Tage hindurch in eine mit Quecksilber abgesperrte Glocke voll Sauerstoff gebracht wurden. Als hierauf ein Vacuum 21 Stunden lang auf dieses Kautschuck wirkte, so zog es 6,21 Cubikcentim. Gas daraus aus, wovon 3,67 Cubikcentim. Sauerstoff, 0,14 Kohlensäure und der Rest hauptsächlich Stickstoff waren. Setzt man die Kautschuckmasse auf 53,8 Cubikcentimeter, so betrug das absorbierte Sauerstoffgas 6,82 Proc. vom Volumen des Kautschucks; man kann hiernach den Sauerstoff in Kautschuck reichlich doppelt so löslich betrachten als in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. Es wurde zwar kein Versuch bei einer höheren Temperatur gemacht, da aber das Durchdringungsvermögen im Kautschuck bedeutend durch die Wärme gesteigert wird, so ist es sehr wahrscheinlich, dass die Löslichkeit der Gase im Kautschuck in gleichem Maße wächst.

Mehr als ein Versuch wurde gemacht die Gegenwart

von freiem Wasserstoff in der Substanz des Kautschucks nachzuweisen, nachdem es einige Zeit in diesem Gase gewesen war, allein mit negativem Resultat; möglicherweise entwich das absorbierte Wasserstoffgas in Folge seiner außerordentlichen Flüchtigkeit zu schnell.

Dialytische Trennung des Sauerstoffs von der atmosphärischen Luft  
1) durch andere Gase, 2) durch ein Vacuum.

1) Ein mit Wasserstoff gefüllter und der Luft ausgesetzter Kautschuckballon verliert allmählich das eingeschlossene Gas, welches zuletzt durch ein beträchtlich kleineres Volumen Luft ersetzt wird, wodurch eine täuschende Aehnlichkeit mit der Diffusion des Wasserstoffgases in Luft entsteht. Wenn der Eintritt der Luft in verschiedenen Stadien des Austausches untersucht wurde, so betrug nach 3 Stunden, wo der Durchmesser des Ballons von 150 auf 128<sup>mm</sup> gefallen war, die Zusammensetzung seines Inhalts:

Sauerstoff	8,98	41,6
Stickstoff	12,60	58,4
Wasserstoff	78,42	—
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,0.

Lässt man den noch rückständigen Wasserstoff unbeachtet, so enthielt der Ballon jetzt zum Theil eine Mischung von Sauerstoff und Stickstoff im Verhältniß von 41,6 Volumen des ersteren zu 58,4 Volumen des letzteren. Dieß war das größte beobachtete Verhältniß des Sauerstoffs zum Stickstoff, denn das erstere Gas hat ein Bestreben nach der äußeren Atmosphäre zurückzufließen, sobald der Wasserstoff sich sehr vermindert, und das Sauerstoffverhältniß wird am Ende nicht höher als 21 Proc. aller im Ballon enthaltenen Gase mit Einschluss des Wasserstoffs. So betrug nach 6 Stunden das Verhältniß des Sauerstoffs 33,63 zu 66,37 Volumen Stickstoff, und nach 24 Stunden 26,48 Sauerstoff zu 73,52 Volumen Stickstoff, während der Wasserstoff beständig abnahm.

Das Eindringen von atmosphärischer Luft in einen mit Kohlensäure aufgeblasenen Kautschuckballon bringt uns

einer praktischen dialytischen Trennung noch näher, da die Kohlensäure sich mittelst kaustischen Alkalis vollständig ausziehen läßt, worauf nach einiger Zeit die eingedrungene an Sauerstoff reichere Luft für sich behandelt werden kann. Ein Ballon mit Kohlensäure verlor in vier Stunden an der Luft soviel, daß sein Durchmesser von 160 auf 90<sup>mm</sup> herabging, und er 199 Cubikcentim. eines in Alkali nicht löslichen Gases aufgenommen hatte. Dieses Gas war im Stande die Verbrennung eines glimmenden Holzes wieder anzufachen und war zusammengesetzt aus

Sauerstoff	37,1 Vol.
Stickstoff	62,9 "
	<hr/> 100,0 Vol.

Um diese Concentration des Sauerstoffs hervorzubringen ist es durchaus nöthig, daß die Operation, wie bei dem letzten Versuch, in einem frühen Stadium unterbrochen werde, andernfalls nimmt der Sauerstoff wieder ab im Verhältniß zum Stickstoff, und sinkt zuletzt auf das normale Verhältniß von 21 Proc. wie in der äußeren Luft. So verlor ein mit Kohlensäure aufgeblasener Ballon von 150<sup>mm</sup> Durchmesser in 24 Stunden fast seine ganze Kohlensäure, und lieferte nach der Behandlung mit kaustischem Kali 150 Cubikcentim. Gas, welches Luft war und zusammengesetzt aus:

Sauerstoff	22,6
Stickstoff	77,4
	<hr/> 100,0.

Es zeigte also keine wesentliche Vergrößerung des Sauerstoffverhältnisses.

Aus der bekannten Thatsache, daß die im Wasser gelöste Luft 30 Proc. Sauerstoff enthält, läßt sich schließen, daß wenn kohlen saures Gas durch eine Wasserhaut von der atmosphärischen Luft getrennt wäre, jenes Gas durch die Haut gleichfalls mit einer Luft versehen werden würde, die den hohen Gehalt von 30 Proc. Sauerstoff hätte. Allein es ist nicht leicht diesen Versuch anzustellen, wenn die trennende Haut nicht von irgend einer Membran ge-

gestützt wird. Die atmosphärische Luft, welche durch eine feuchtgehaltene, mit Kohlensäure angefüllte, frische Rindblase ging, besaß 24,65 Proc. Sauerstoff gegen 75,35 Stickstoff, was nur ein kleiner Zuwachs in dem Verhältniß des Sauerstoffs ist. Indefs war die Dicke der Membran hier zu groß, und auch andere Umstände wirkten ungünstig auf den Versuch.

Ein Kautschuckballon mit Kohlensäure zu einem Durchmesser von 150<sup>mm</sup> aufgeblasen wurde 48 Stunden lang unter Wasser von 22° C. getaucht; nur ein kleiner Theil Kohlensäure blieb in dem rückständigen Gas, welches nach dem Waschen mit Kali bestand aus

Sauerstoff	25,77
Stickstoff	74,23
	<hr/> 100,00.

2) Mittelst einer passend unterstützten Colloid-Scheidewand, wie die über eine Gypsplatte gespannte Kautschuckhaut des Diffusiometers kann eine ansehnliche Trennung gemischter Gase bewirkt werden. Die Bestandtheile der atmosphärischen Luft scheinen durch eine Kautschuckhaut nahe in demselben Verhältniß in ein Vacuum getrieben zu werden, als die nämlichen Gase einzeln sie durchdringen. Die Geschwindigkeiten, mit welchen Stickstoff und Sauerstoff getrennt durchgehen, ergaben sich wie 1 : 2,556 durch Beobachtung, und daraus durch Rechnung

Sauerstoff	$21 \times 2,556 = 53,676$	40,46
Stickstoff	$79 \times 1 = 79$	59,54
		<hr/> 100,00.

Hiernach müßte die durch eine Kautschuckscheidewand dialysirte Luft bestehen aus 40,46 Sauerstoff und 59,54 Stickstoff in 100 Volumen. Nun traten in das Vacuum der 48 Zoll langen Diffusiometeröhre durch eine Kautschuckscheibe von 22<sup>mm</sup> Durchmesser aus der atmosphärischen Luft binnen 21 Stunden 3,48 Cubikcentim. unter dem Druck der Atmosphäre. Thermometer 23° bis 24° C. Von diesen 3,48 Cubikcentim. Gas wurden 2 Cubikcentim. von Pyrogallussäure und Kali absorbirt, was 42,53 Proc. Sauer-

stoff in der dialysirten Luft entspricht. Behufs der Untersuchung wurde hierbei das Gas dadurch aus dem Diffusiometer geschafft, daß dieses in Quecksilber herabgedrückt und ein sehr enges Kautschuckrohr als Gasheber benutzt wurde, welcher zwischen dem Gas im Diffusiometer und einer mit Quecksilber gesperrten Glocke eine Verbindung herstellte. Das elastische Rohr wurde zunächst mit Quecksilber gefüllt, und da es sehr lang war, ein Theil davon wiederholentlich durch die Finger gezogen, so daß das Quecksilber und das angesogene Gas in den Sammelbehälter gelangte. Die Ueberführung der Gase kann unter solchen Umständen auch sehr vortheilhaft mittelst der von Dr. Hermann Sprengel erfundenen Vacuumröhre bewirkt werden, wie aus dem Nachstehenden zu ersehen ist.

Das Verfahren einer dialytischen Trennung mittelst einer Kautschuckscheidewand kann in drei Punkten variiren; 1) in dem Zustand der Kautschuckwand, die sowohl eine Haut aus Kautschuckfirnis als auch ein ausgespanntes Kautschuckblatt seyn kann; 2) in der Natur der Unterlage für die Scheidewand, welche Kattun oder Seidenzeug (gewöhnliches wasserdichtes mit Kautschuckfirnis zubereitetes Zeug) auch eine Gypsplatte, Thonwaare oder Holz seyn kann; und 3) in der Art das Vacuum oder wenigstens einen beträchtlichen Grad von Verdünnung auf der einen Seite der Scheidewand zu unterhalten, während atmosphärische Luft oder ein anderes zu dialysirendes Gasgemisch sich auf der andern Seite dieser Wand befindet. Auch kann die zu dialysirende Luft auf der einen Seite der Scheidewand comprimirt werden, während auf der andern die gewöhnliche Spannung bleibt, so daß die Ungleichheit des Drucks auf beiden Seiten der Wand allein die erforderliche Veranlassung des Durchgangs ist.

Das pneumatische Instrument von Dr. Sprengel (siehe umstehende Figur) ist besonders für Untersuchungen der vorliegenden Art geeignet, und einige Theile dieser Arbeit würden in der That ohne die Benutzung dieser Erfindung

unausführbar gewesen seyn<sup>1)</sup>. Das Instrument war ursprünglich vom Erfinder bestimmt gleich einer Luftpumpe ein

A

Vacuum herzustellen; wenn man aber das untere Ende der geraden Fallröhre umbiegt, so kann das Instrument Gas in einen Behälter leiten und mit Vortheil benutzt werden, kleine Gasmen- gen aus einem Gefäß in ein anderes zu bringen.

Wenn man das Quecksilber in dem Trichter A durch Oeffnen d. Quetsch- hahnes C in die 2½ Millimeter weite Ba- rometerrohre CB herabfallen läßt, so ist auch mittelst der Zweigröhre  $\alpha$  eine Verbindung mit dem geschlossenen aus- zupumpenden Be- hälter, hier dem luftdichten BestelE,

B

hergestellt. Indem die Luft zu dem Torricellischen Vacuum Zutritt erlangt, wird sie von dem fallenden Quecksilber fortgerissen und unten in den kleinen Gasbehälter R ge- führt, der zuvor mit Quecksilber gefüllt und umgekehrt in das Quecksilber des Napfes B untergetaucht wurde. Die

1) Untersuchungen über das Vacuum von Hermann Sprengel Ph. Dr. *Chem. Society's Journal Ser. 2, Bd. III, p. 9, Januar 1865.*



Hauptschwierigkeit mit diesem Apparat ein gutes Vacuum in *E* zu erhalten, entsteht dadurch, daß die Glasröhren an mehr als einer Stelle durch Quetschhähne verbunden werden müssen, weshalb die Anweisungen, welche Dr. Sprengel über diesen Punkt giebt, genau zu befolgen sind: »Die Verbindungen zwischen den Glasröhren müssen mit gut passenden Röhren von schwarzem vulkanisirtem Kautschuck, welche man unter dem Namen französische Röhren verkauft, hergestellt werden. Diese Sorte ist frei von Metalloxyden, welche das Rohr porös machen. Außerdem müssen alle Verbindungsstellen mit Kupferdraht umwickelt werden, was mittelst Zangen leicht auszuführen ist.« Auch sollten die Verbindungen mit geschmolzener Guttapercha oder heißem flüssigem Kautschuck überzogen seyn. Eine Saugespitze oder Luftpumpe kann oft beim Beginn der Entleerung mit Vorthail angewandt werden um die Hauptmasse der Luft herauszuschaffen, wenn der Behälter groß ist, worauf dann Sprengel's Röhre eintritt um das Auspumpen zu vollenden. Das Vacuum wird hierbei so vollkommen, wie es in einem mit ungekochtem Quecksilber gefüllten Barometerrohr werden kann, und kommt bis auf 1<sup>mm</sup> Barometerstand.

Die folgenden Abänderungen des Versuches zeigen die dialytische Thätigkeit des Kautschucks in seinen verschiedenen Formen.

1) Vulkanisirtes Kautschuck zwischen doppeltem Kattun.

Es war dies ein gewöhnliches elastisches Luftkissen (*carriage - bag*), 18 Zoll lang und 15 Zoll breit; die Oberfläche beider Seiten stieg auf 0,3482 Quadratmeter. Der Beutel wurde mit den Händen zunächst flach gedrückt und dann mit der Sprengel'schen Röhre weiter ausgepumpt. Nachdem der ganze Inhalt des Beutels herausgezogen und dieser vollständig zusammengefallen war, begann die Sprengel'sche Röhre wiederum zwar langsam, aber überaus regelmäßig Luft auszugeben. Um zu verhüten, daß die Seiten des Beutels zu dicht an einander

geriethen, erwies es sich nützlich, wiewohl nicht nothwendig, anfangs ein wenig Sägespähne oder Sand hineinzu-  
bringen. Die auf diese Art aus dem Beutel gezogene Luft  
betrug in einer Stunde 15,65 Cubikcentimeter oder ziem-  
lich 1 Kubikzoll; Thermometer 23 bis 24° C. Die dialysirte  
Luft von drei einander folgenden Versuchen, deren jeder  
eine Stunde währte, enthielt 38; 40,3 und 41,2 Procent  
Sauerstoff, wo der geringere Sauerstoffgehalt der ersten  
Versuche offenbar einem kleinen Rückstand undialysirter  
Luft in dem Beutel vor der Entleerung zuzuschreiben ist.  
Von dieser dialysirten Luft wurde glühendes Holz wieder  
entflammt, woraus die directe Trennung des Sauerstoffs  
von der atmosphärischen Luft erhellt. In Bezug auf Ver-  
brennung kann man sie ansehen als eine Luft, welcher die  
Hälfte des unthätigen Stickstoffs entzogen ist.

Es wird zweckmässig seyn den Durchgang durch eine  
Colloïdwand gleichmässig auf einen Quadratmeter Fläche  
und eine Stunde oder eine Minute Zeit zu beziehen. Hier-  
nach betrug der Durchgang der Luft durch ein Quadrat-  
meter Zeug 44,95 Cubikcentimeter (nahe 3 Kubikzoll) in  
der Stunde oder 0,749 Kubikcentimeter in der Minute.

Die Ansicht, auf welche die Beobachtung in Betreff  
eines solchen luftdichten Fabrikats führt, geht nun dahin,  
dass es wirklich undurchdringlich ist für Luft, wenn Zu-  
sammensetzung und Druck derselben auf beiden Seiten des  
Zeuges gleich sind, dass es aber durchdringlich ist, wenn  
ein Vacuum oder eine verminderte Spannung auf der einen  
Seite allein unterhalten wird. Die Verdichtung der in dem  
Beutel eingeschlossenen Luft hat ohne Zweifel eine ähn-  
liche Wirkung, nur wird die Strömung dann eine nach  
ausen gerichtete werden. Nirgend aber liegt ein Beweis  
von einer porösen Structur des gefirnissten Zeuges vor;  
die Gase der atmosphärischen Luft würden, wenn wirklich  
Oeffnungen vorhanden wären, nach dem Gesetz der Gas-  
diffusion durchgehen, welches den Stickstoff oder das leichtere  
Gas begünstigt, während es in diesen Versuchen der  
Sauerstoff ist, welcher am schnellsten die Substanz durch-

dringt. Die Aufsaugung des flüssig gewordenen Gases durch das Kautschuck, sowie die darauf erfolgende Verdampfung dieser Flüssigkeit in das Vacuum auf der andern Seite, geben für alles den erforderlichen Aufschluss.

## 2. Vulkanisirte Kautschuckröhre.

Eine starke Kautschuckröhre, deren äußerer Durchmesser 13<sup>mm</sup> (einen halben Zoll), der innere 9<sup>mm</sup>, deren Dicke 2<sup>mm</sup> und die Länge 3,658 Meter betrug, wurde, während das eine Ende verschlossen und das andere mit der Sprengel'schen Röhre verbunden war, ausgepumpt. Das in dreizehn Stunden gesammelte Gas betrug 11,25 Cubikcent.; Therm. 20 bis 23° C.; es enthielt 37,8 Proc. Sauerstoff. Das Eindringen des Gases durch ein so dickes Rohr ist nicht bedeutend und Ursache vorhanden, in geringem Maasse den Einfluß einer Gasdiffusion zu befürchten. Der Zutritt der Luft würde ebenso merklich seyn, wenn die Röhre mit Kohlengas oder irgend einem andern fremden Gase statt des leeren Raumes ausgefüllt wäre. Da die innere Oberfläche der Röhre 0,1034 Quadratmeter ausmachte und in der Stunde 0,8653 Kubikcent. Luft durchgegangen waren, so würden durch einen Quadratmeter in der Stunde 8,37 Kubikcent. oder 0,14 Kubikcent. in der Minute durchgedrungen seyn. Hiernach ergibt sich der Durchgang durch die Röhrenwände zu einem Fünftel von dem bei dem Kautschuckzeug gefundenen.

## 3. Kautschuckplatte von 1<sup>mm</sup> Dicke.

Obwohl es nicht zweifelhaft seyn konnte, daß eine wachsende Dicke von einer Verlangsamung des Durchgangs begleitet seyn würde, so war es doch von Interesse zu ermitteln, ob nicht auch gleichzeitig das Sauerstoffverhältniß sich ändere. Die angewandte Platte war immer noch so dünn, als sie durch Schneiden von einem massiven Cylinder verarbeiteten Kautschucks nach dem gewöhnlichen Verfahren erhalten werden konnte. Das Kautschuck war nicht vulkanisirt. Aus der Platte wurde ein Sack von

0,149 Quadratmeter (231 Quadratzoll). Oberfläche gemacht, und eine doppelt so dicke Filzdecke in die Falten des Kautschucks gebracht. Eine an den Beutel gekittete Glasröhre stand mit dem innern Raum in Zusammenhang und wurde an dem andern Ende mit der Sprengel'schen Röhre verbunden. Nachdem das Auspumpen der Luft aus dem Beutel begonnen hatte, wobei die Hülfe einer Sangespritze oder Luftpumpe nützlich war, filtrirte die Luft fort-dauernd durch die Kautschuckplatte, jedoch sehr langsam. In vier Stunden wurden 11,45 Cubikcentimeter dialysirter Luft aufgesammelt, welche 41,48 Proc. Sauerstoff und eine merkliche Spur Kohlensäure enthielt. Der Durchgang an Luft beträgt hier auf das Quadratmeter stündlich 19,2 Cubikcent. oder 0,32 Cubikcent. in der Minute.

Als derselbe Beutel 18 Stunden ausgepumpt verblieb, fanden sich nachher 41,6 Cubikcent. Luft darin, welche 40,3 Proc. Sauerstoff enthielten und sich in der Höhlung des Beutels angesammelt hatten; Thermometer ungefähr 20° C.

Aus einem größern Beutel von ähnlich dünner Kautschuckplatte, welcher eine Oberfläche von 640 Quadratzoll hatte und mit zehn bis zwölf Unzen Sägespännen ausgeweitet war, wurden in einer Stunde 21,35 Cubikcentim. dialysirter Luft erhalten; Barometer 761<sup>mm</sup>, Therm. 19°,5 C. Diese Luft bestand aus

Sauerstoff	41,80
Kohlensäure	0,94
Stickstoff	57,26
	<hr/> 100,00.

Es scheint demnach nicht, daß die größere Dicke der Kautschuckwand das Sauerstoffverhältniß in der dialysirten Luft zu erhöhen strebt, während die Dicke den Durchgang verhältnißmäßig verlangsamt. Der Sauerstoff scheint bei 20° C. das Verhältniß von 41,6 auf 58,4 Stickstoff zu erreichen, dasselbe aber nie zu überschreiten.

Das dicke Kautschuck macht das Verhalten der Kohlensäure der Luft recht sichtbar. Der geringe Antheil die-

ses Gases in der Atmosphäre wird wahrscheinlich in allen Versuchen mit der Kautschuckscheidewand, wie dünn sie auch sey, vermehrt, und es liegen Beobachtungen vor, wonach sie in einem kleinen und ziemlich ausgefüllten Raum, so ansteigen kann, daß sie das Entflammen von glimmendem Holz durch den Sauerstoff unterdrückt. Aber Kautschuck scheint auch das Vermögen zu haben aus der atmosphärischen Luft allmählich etwa ein  $\frac{1}{2}$  Proc. von seinem Volumen an Kohlensäure in sich aufnehmen zu können, welche dann, wenn sie in der dicken Platte angehäuft ist, von den andern aufgesogenen Gasen bei dem dialytischen Versuch wieder weiter getrieben wird.

#### 4) Dünne Kautschuckballons.

Diese kleinen Ballons eigneten sich für den Durchgang der Luft in ein Vacuum besonders, wenn sie mit gesiebten Sägespännen durch einen Trichter gefüllt wurden, was einige Geschicklichkeit erforderte. War der Ballon über die Sägespäne, die im Innern eine Kugel bildeten, zusammengefallen, so hatten die Seiten des Kautschucks, das nicht vulkanisirt war, noch immer eine Dicke von etwa ein Fünfzigstel eines Millimeters. Eine solche Kugel, deren Kautschuck ursprünglich 0,76 Grm. wog, besaß nach dem Auspumpen der Luft noch 95<sup>mm</sup> Durchmesser. Sie nahm im luftleeren Zustand 19,6 Cubikcentim. dialysirter Luft in 41 Minuten auf; Barom. 759<sup>mm</sup>; Therm. 19° C. Diese Luft enthielt 41,32 Proc. Sauerstoff. Die Oberfläche der Kugel betrug 0,0283 Quadratmeter, und es wurden 0,48 Cubikcentim. Luft in der Minute dialysirt, was für das Quadratmeter Oberfläche einen Durchgang von 16,9 Cubikcentim. in jeder Minute giebt. Der Durchgang ist also ungefähr funfzigmal so schnell als durch eine Kautschuckplatte von 1<sup>mm</sup> Dicke, während der hohe Gehalt an Sauerstoff im Ganzen derselbe bleibt. Eine derartige Kugel dialysirte die Luft in derselben Weise länger als einen Monat, wann sie vor Beschädigung bewahrt wurde.

Drei solcher Kugeln, deren jede 23 Unzen gesiebter

Sägespähne enthielt, wurden, um sie gemeinsam wirken zu lassen, mit drei abwärtsgehenden Zweigen einer horizontalen Glasröhre verbunden. Diese stand an dem einen Ende mit einer gewöhnlichen Luftpumpe in Verbindung, welche nach 30 bis 40 Kolbenzügen ein gutes Vacuum erzeugte, während das andere Ende der horizontalen Glasröhre an einen guten Sprengel'schen Apparat von der bedeutendsten zulässigen Größe, gefertigt von Elliot am Strand, befestigt war. Es zeigte sich indess, daß die dialysirte Luft schneller eintrat, als sie durch einen einzigen Sprengel'schen Apparat ausgezogen werden konnte, nämlich 5 Cubikcentim. in der Minute; Therm. etwa 20° C. Die dialysirte Luft enthielt 40,5 Proc. Sauerstoff.

Die größte Menge dialysirter Luft pro Quadratmeter wurde mittelst eines Kautschuckbeutels erhalten, welcher größer als gewöhnlich war und 1,55 Grm. wog. Nach dem Füllen mit Sägespähnen und Auspumpen hatte er noch einen Durchmesser von 143<sup>mm</sup>, und somit eine Oberfläche von 0,0642 Quadratmeter. Die Luft, welche durchging, betrug in 10 Minuten 17,05 Cubikcentim.; Therm. ungefähr 20°. Diese Luft gab 40,7 Proc. Sauerstoff. Für das Quadratmeter Oberfläche ist dies ein Durchgang von 26,5 Cubikcentim. in der Minute, der größte, der bisjetzt beobachtet ist.

In der dünnen durchscheinenden Hülle des kleinen Kautschuckballons haben wir eine Colloïdsubstanz in der günstigsten Form, die seither für die Dialyse gemischter Gase angewandt ist, aber immer ist noch viel Raum für die Verbesserung der Anwendungsweise dieser dünnen Scheidewand. Die Kugeln sind in Folge ihrer Elasticität geneigt bei der erwähnten Operation, wenn sie mit Sägespähnen gefüllt werden, sich beträchtlich zusammen zu ziehen; ihre Wände werden dadurch dicker und weniger schnell durchdringbar. Ein Verfahren die Elasticität der Membran zu zerstören, wenn sie im dünnsten Zustand sich befindet, so daß der Ballon aufgeschnitten werden kann ohne daß die Membran beim Ausbreiten zusammenschrumpft, würde über-

aus nützlich seyn. Statt abzuhan- gen von der innern Stütze durch Sägespä- hne würde man die Membran dann über ein passenderes Gerüst spannen können, über einen dünnen porösen Körper, wie unglasirte Thonwaare, selbst über Filz oder ungeleimtes Papier von verschiedener Dicke, welches man durch ein leichtes Gestell so stützt, daß sich eine luftleer zu machende Höhlung bildet. Möchte die Aufmerksamkeit der Kautschuckfabrikanten mit Erfolg auf die Anfertigung und geeignete Unterstützung der möglichst dünnen Scheidewände aus diesem Material gerichtet seyn.

Der Kautschuckfirnis, welcher beim Trocknen die beste Scheidewand zu geben schien, war eine Lösung von Kautschuck in seinem 200fachen Gewicht Chloroform. Von diesem Firnis waren vier oder fünf Lagen erforderlich um auf der Oberfläche von Holz oder unglasirter Thonwaare eine luftdichte Hülle zu bilden. Die Haut schien die Dicke der Kautschuckballons zu übertreffen, und dialysirte die Luft weniger schnell. Ein besseres Resultat dürfte von den Händen erfahrener Fabrikanten erwartet werden.

Die dünne Haut der Kautschuckballons wurde über die Enden von Glasröhren gespannt, die mit einer porösen Gypsplatte verschlossen waren, desgleichen über die Mündung kleiner Glaskolben oder Osmometer, welche eine Scheibe von porösem Holz oder unglasirtem Thonzeug schloß, die eine Oberfläche von 0,01 Quadratmeter hatte. Die Ballonmembran konnte nur doppelt angewandt werden; als aber der Ueberzug sorgfältig an das Glas gebunden und an den Rändern mit geschmolzener Guttapercha festgekittet war, riß die äußere Hülle auf, so daß nur eine einfache Schicht als dialytische Scheidewand blieb. Ein Kolben der beschriebenen Art durch die Sprengel'sche Pumpe luftleer gemacht, gab in zwei Stunden 16,36 Cubikcentim. dialysirte Luft, welche bei der Analyse 41,3 Proc. Sauerstoff hatte; Therm. 23° C. In den folgenden 2 Stunden wurden 17,35 Cubikcentim. Luft erhalten mit 42,6 Proc. Sauerstoff. Der letzte Versuch giebt für das

**Quadratmeter Oberfläche 14,46 Cubikcentim. in der Minute.**

**5) Seidenzeug auf einer Seite mit Kautschuckfirnis und schwach vulkanisirt.**

Es ist dies ein dünnes aber dichtes Seidenfabrikat viel zu wasserdichten Kleidern verwendet, auch wird es entsprechend gefärbt zur Anfertigung künstlicher Blumen und zu anderen Zwecken gebraucht. Das Seidenzeug ist von einfacher Dicke und der Kautschucküberzug, der eine schwarze Farbe hat, befindet sich nur auf einer Seite. Den gewöhnlichen Kattunfabrikaten, welche doppelt und mit ihren gefirnissten Seiten aufeinander gepresst sind, ist dies Material bei weitem vorzuziehen, da man sich viel mehr darauf verlassen kann, daß es fest und porenfrei ist, als beim »wasserdichten« Kattunzeug. Indes muß auch das seidene Zeug stets geprüft werden, indem man die dadurch dialysirte Luft untersucht; fällt der Sauerstoffgehalt derselben unter 40 Proc., so ist die Seide an einer oder mehreren Stellen undicht, und es lassen sich diese Stellen meistens auffinden, wenn man die Seide mit einem Schwamm auf der einen Seite naß macht, und auf der andern nachsieht, wo das durchgegangene Wasser einen Fleck verursacht hat. Die fehlerhafte Stelle kann dann durch eine kleine Scheibe von plattenförmigem Kautschuck, die man heiß aufdrückt, bedeckt werden. Obwohl diese gefirnisste Seide nicht die schnellste dialytische Wirkung besitzt, so ist sie doch beim Gebrauch bequemer als irgend eine der bisher versuchten Scheidewände.

Die gefirnisste Seide wurde über eine als Stütze dienende poröse Thonscheibe gespannt, welche eine kleine Glasglocke (oder ein Osmometer) verschloß, deren Mündung den hundertsten Theil eines Quadratmeters einnahm. Es wurden damit in einer Stunde 10 Cubikcentim. dialysirter Luft erhalten, worin sich 42,2 Proc. Sauerstoff befanden; Barom. 767<sup>mm</sup>, Therm. 23°,5 C. Für ein Quadrat-



meter ist dies ein Durchgang von 2,77 Cubikcentim. Luft in der Minute.

Aus derselben gefirniften Seide wurde ein kleiner für Versuche zweckmäßiger Beutel verfertigt, der 0,53 Meter Länge, 0,27 Meter Breite und demnach 0,143 Quadratmeter Oberfläche hatte; die Firnisseite war nach innen gekehrt. Zur Ausfüllung des Beutels wurde in die Falten der Seide doppeltes gewöhnliches Filztuch oder ein Stück Watte gelegt. Eine federdicke Glasröhre ging einige Zoll tief in den Beutel hinein, trat aber soweit aus demselben heraus, daß sie mittelst eines dicht schließenden Rohrs von französischem Kautschuck mit einer Sprengel'schen Pumpe verbunden werden konnte, wie in der Figur S. 564 dargestellt ist. Die Ränder des Seidenzeugs waren ringsherum 10<sup>mm</sup> tief mit Kautschuckfirnis zusammengeklebt, so daß der Beutel dicht schloß, auch war dafür gesorgt, daß die Glasröhre gut mit den Rändern des Beutels verkittet war. Im luftleeren Zustand war der seidene Beutel flach und fühlte sich hart an wie Kartenpappe. Dieser Luftdialyser läßt sich noch verbessern, wenn man zwischen Beutel und Pumpe eine starke Flasche von ein oder zwei Liter Inhalt einschaltet, so daß beide zu gleicher Zeit ausgepumpt werden. Die Flasche muß so stark seyn, daß sie den ganzen Druck der Atmosphäre aushalten kann ohne zu zerbrechen. Eine Hülfpumpe kann hier, wo der zu entleerende Raum groß ist, zu Anfang nicht wohl entbehrt werden, gegen das Ende kommt dann die Sprengel'sche Pumpe in Thätigkeit. Der durch die luftleere Flasche und durch die in den Beutel gesteckte Watte erlangte Vortheil besteht darin, daß sie ein Magazin bilden, worin die in mehreren Stunden oder einem ganzen Tag dialysirte Luft sich ansammeln kann, woraus sie dann später für die Untersuchung sich schnell durch die Sprengel'sche Röhre herausziehen läßt. Ein enges Probirglas, das mit dem Daumen zu verschließen ist, wird zur Aufnahme von 5 oder 6 Cubikcentim. benutzt, um das Entflammen eines Holzspahnes in der sauerstoffreichen Luft zu beobachten. Wenn

der Sauerstoffgehalt unter 33 Proc. ist, so wird das Holz nicht entzündet; allein bei der gewöhnlichen Wirkung dieses Dialysers wird der Sauerstoff selten unter 40 Proc. gefunden. Das beste Resultat erhält man, wenn das Auspumpen bis auf einen halben Zoll Barometerstand stattgefunden hat. Ist der Druck nur bis auf eine halbe oder ein drittel Atmosphäre gefallen, so wird der Sauerstoffgehalt um 2 oder 3 Proc. geringer.

Der Einfluß von Hitze und Kälte auf die Durchdringung des Kautschucks ist beträchtlich, wie dies bereits dargelegt ist. Mit dem beschriebenen dialysirenden Beutel wurden ohne Einschaltung einer Flasche in zwei aufeinander folgenden Versuchen binnen 20 Minuten 6,35 und 6,57 Cubikcentim. erhalten; Barom. 760<sup>mm</sup>; Therm. 20°. Dies macht auf ein Quadratmeter 2,22 und 2,29, im Mittel 2,25 Cubikcentim. in der Minute. Der Sauerstoffgehalt war beim ersten Versuch 42,5 und beim zweiten 41,66 Proc.

Wurde derselbe dialysirende Beutel in einer Temperatur von 60° C. erhalten, so betrug das angesammelte Luftvolumen in 7 Minuten 6,22 und 7,06 Cubikcentim., woraus sich für das Quadratmeter 6,21 und 7,05, durchschnittlich 6,65 Cubikcentim. in der Minute ergeben. Der Luftdurchgang durch Kautschuck ist also bei 60° fast genau dreimal so groß als bei 20° C.

Befand sich dagegen der dialysirende Beutel in einer Umgebung von Eis und Salz auf 4° C., so wurden jetzt in 72 Minuten 5,78 und 5,77 Cubikcentim. Luft erhalten, also für das Quadratmeter und eine Minute 0,56 Cubikcentim.; mithin erscheint der Durchgang durch Kautschuck bei 4° viermal langsamer als bei 20° C. Gleichzeitig wuchs das Sauerstoffverhältniß in der dialysirten Luft. In den beiden bei 4° C. gesammelten Luftmengen fanden sich 46,75 und 47,43 Proc. Sauerstoff. Die Zunahme des Sauerstoffs bei niedriger Temperatur wurde auch durch andere Versuche bestätigt, allein es zeigte sich zugleich, daß das Kautschuck in geringem Maasse porös wurde, wenn es einige Stunden auf ungefähr 0° gehalten wurde. Das Kaut-

schuck liefs dann Luft durch, welche nicht mehr als 28 oder selbst 23 Proc. Sauerstoff enthielt, und dem Volumen nach stets sehr wenig betrug. Durch die Kälte wird das Kautschuck starr, wirkt nun schwach wie eine poröse Substanz, so dafs eine geringe Gasdiffusion durch seine Substanz hindurch stattfindet. Dieser Zustand, der in niedriger Temperatur beim Kautschuck zufällig ist, scheint bei dem härtern Material der Guttapercha bei 20° C. und selbst höheren Temperaturen constant zu seyn.

Ein grofser Beutel aus gefirnisster Seide von 1,672 Quadratmeter (2 Quadratellen) erwies sich noch passender, ging jedoch über die Leistungsfähigkeit der grössten Sprengel'schen Pumpe hinaus. Er lieferte in 8 Minuten ohne eine Sammelflasche 22, 21,55 und 21,5, im Mittel 21,68 Cubikcentim., demnach in einer Minute 2,71 Cubikcentim. oder auf das Quadratmeter berechnet 1,62 Cubikcentim. pro Minute. Der Ertrag würde noch um die Hälfte gröfser ausgefallen seyn, wenn die dialysirte Luft hätte von der Pumpe bewältigt werden können. Der Sauerstoffgehalt des ersten und letzten Versuchs betrug resp. 41,89 und 41,85 Proc.

Das gewöhnliche Verhältnifs des Sauerstoffs in der durch Kautschuck dialysirten Luft ergibt sich auf ungefähr 41,6 Proc., und sie kann betrachtet werden als eine atmosphärische Luft, welche der Hälfte ihres gewöhnlichen Gehalts an Stickstoff beraubt ist. Eine einzige Luftdialyse bringt daher den Experimentator schon um den halben Weg von Luft zum reinen Sauerstoff als dem letzten Ziele vorwärts; eine zweite Dialyse würde jedoch nicht ebenso viel fördern, weil sie nur die Hälfte des nach der ersten Operation noch rückständigen Stickstoffs fort nähme, eine dritte Dialyse die Hälfte des von der zweiten Operation gebliebenen Stickstoffs, und so weiter würde jeder Schritt in der Concentration des Sauerstoffs wohl mit einer gröfseren Ausbeute als der letzte gethan werden, aber das beste erreichbare Ziel nur eine gute Annäherung seyn. Das praktische Problem, auf welches der Luftdialyser führt, ist nun die Mittel zu erlangen, durch welche der Stickstoffgehalt der Luft

fortdauernd auf die Hälfte reducirt wird, und dieselben auf bestimmte nützliche Zwecke anzuwenden.

6) Durchseihung der Luft durch Guttapercha und andere Scheidewände.

Dünne durchscheinende Stoffe von einem als luft- und wasserdicht bezeichneten Material sind häufig in Gebrauch; dasselbe wird oft als aus Kautschuck bestehend angegeben, es scheint jedoch eine Grundlage von Guttapercha zu haben, welche wahrscheinlich durch ein trocknendes Oel erweicht ist. Wegen seiner Weichheit und Dünne schien dieser Stoff von Guttapercha viel zu versprechen, allein bei irgend einer bedeutenderen Fläche möchte er nicht frei von kleinen Oeffnungen seyn. Wurde mit einem kleinen guten Stück experimentirt, so filtrirte die Luft sehr langsam durch. In einem Diffusiometerrohr von 1,3 Meter Länge und 20<sup>mm</sup> Durchmesser, das am Ende mit dieser durch Gyps gestützten Scheidewand verschlossen war, fiel die Quecksilbersäule von 28,7 auf 22,625 Zoll in 18½ Stunde; das eingedrungene über dem Quecksilber befindliche Gas maafs 13,54 Cubikcentim., dessen Zusammensetzung sich zu 20,2 Sauerstoff und 79,8 Stickstoff ergab, ein Beweis, dafs die Luft durch Gasdiffusion eingetreten war. Die Substanz ist in der That hinreichend porös, um den langsamen Durchgang der Gasmoleküle zu gestatten.

Als dialytische Scheidewände sind auch Ueberzüge von Gelatine und trocknendem Oel versucht worden, aber bis jetzt ohne merkliches Ergebnifs.

Theil II. — Wirkung metallischer Scheidewände  
in der Rothglühhitze.

Der überraschende Durchgang von Gasen durch die homogene Substanz einer Platte von gegossenem Platin oder Eisen in der Rothgluth, welcher kürzlich von den HH. St. Claire Deville und Troost entdeckt ist, könnte sich möglicherweise ähnlich verhalten wie das Durchdringen der Gase durch die Kautschuckwand. Es mufs freilich zugestanden werden, dafs eine Hypothese, wie die der Li-

quefaction, sich nur im Allgemeinen und in etwas unbestimmter Weise anwenden läßt auf so flüchtige und elastische Körper, wie die Gase in hoher Temperatur seyn müssen, und zumal der Wasserstoff. Indessen kann irgend ein Grad von absorbirender und flüssigmachender Kraft einer weichen oder flüssigen Substanz, in welcherlei Umständen dieselbe sich auch befinden mag, kaum abgesprochen werden, wenn wir eine so klare Thatsache vor uns haben, wie das Festhalten von 18 bis 20 Volumen Sauerstoff von geschmolzenem Silber in der Rothglühhitze. Es ist wohl mit Sicherheit anzunehmen, daß die Neigung der Gase flüssig zu werden, wie sehr sie auch durch die Temperatur sich verringert, doch eine zu wesentliche Eigenschaft der Materie ist, um jemals gänzlich verloren zu gehen.

Eine geringe Ueberlegung zeigt auch, daß die Absorption von Gas durch eine Flüssigkeit oder eine Colloïdsubstanz nicht einfach ein physikalischer Vorgang ist. Die Absorption scheint eine gewisse Beziehung in der Zusammensetzung zu erfordern, wie da, wo Gas und Flüssigkeit beide Kohlenhydrate sind, und die Verwandtschaft oder Anziehung der Lösung gleichfalls ins Spiel kommen kann. Sollte nicht auch eine derartige Analogie zwischen Wasserstoff und den flüssigen oder colloïdalen Körpern aus der Klasse der Metalle bestehen?

Was nun die Poren einer festen Masse betrifft, so dringen Flüssigkeiten wahrscheinlich leichter durch dieselben als Gase, denn erstere adhären oft an festen Körpern, wo die Gase sich durchaus abstoßend verhalten. Ein ganz geringer Grad von Porosität ist nur anzunehmen, und der Körper läßt eine Flüssigkeit zu, kann aber undurchdringlich seyn für ein Gas, selbst für dessen moleculare Diffusionsbewegung.

Endlich haben wir eine kühne und originelle Vermuthung von Hrn. Deville bei Erläuterung seiner eigenen Beobachtungen erhalten; dieselbe ist klar in folgender aus Hrn. Deville's letzter Publication über diesen Gegenstand

genommenen Stelle ausgedrückt: »Die Durchdringbarkeit der Materie ist von sehr verschiedener Natur in den homogenen Körpern, wie Eisen und Platin, und in den mehr oder minder ungleichartigen Massen, die wie Tiegelthon oder Graphit durch Brennen oder Pressen miteinander vereinigt sind, und deren sich Hr. Graham bei seinen merkwürdigen Versuchen bedient hat. Bei den Metallen entspringt die Porosität aus der Erweiterung, welche die Hitze den moleculären Zwischenräumen giebt; sie steht in Beziehung zu der Form der Molecüle, welche man immer regelmäfsig annehmen kann, und zu deren Anordnung, welche die Spaltbarkeit oder die Flächen des leichten Bruches in den krystallisirten Massen bestimmt. Dieser moleculare Zwischenraum ist es, welcher in den reinen und geschmolzenen Metallen das Phänomen der Porosität mit auffallender Deutlichkeit hervorbringt, welches Phänomen zugleich hoffen läßt, daß man werde die Entfernung der Molecüle in den festen Körpern bei hohen Temperaturen berechnen können, wenn die Gase in dieselben eintreten«.

Eine neue Art von Porosität wird also in den Metallen angenommen, die einen höheren Grad von Kleinheit besitzt als die Porosität des Graphits und der Thonwaare; es ist eine moleculare Porosität einzig und allein von der Ausdehnung herrührend. Die intermoleculare Porosität von Platin und Eisen ist nicht ausreichend einem Gas bei niederen Temperaturen irgend einen Durchgang zu gestatten, sie wird aber nach Hrn. Deville's Annahme durch die ausdehnende Kraft der Wärme in den Metallen entwickelt, und merklich in der Glühhitze. Wenn diese Art von Porosität besteht, so ist wohl zu erwarten, daß sie Licht wirft auf die Entfernungen der Molecüle fester Körper in hohen Temperaturen, sobald Gase durch dieselben dringen. Der schnelle Durchgang einiger Gase durch Platin, namentlich des Wasserstoffgases, und die schwierige Durchlassung anderer machen solche Ansichten über die Molecüle sehr beachtenswerth.

Der Durchgang des Wasserstoffs durch erhitztes Platin

erscheint in seiner einfachsten Gestalt, wenn das Gas genöthigt wird seinen Weg durch das Metall in den leeren Raum zu nehmen. Hrn. Deville's Versuch<sup>1)</sup>, bei welchem eine mit Stickstoff gefüllte Platinröhre in eine weite mit Wasserstoff angefüllte Porcellanröhre gebracht war, wurde auf die Art abgeändert, daß die an dem einen Ende verschlossene Platinröhre mit dem andern offenen Ende mit der Sprengel'schen Pumpe in Verbindung gesetzt wurde, so daß ein Vacuum an die Stelle des Stickstoffs trat. Es war dann leicht zu beobachten, daß sich in der Platinröhre bei gewöhnlicher Temperatur stundenlang ein Vacuum erhielt, wenn das äußere in dem ringförmigen Zwischenraum der Porcellan- und Platinröhre befindliche Gas atmosphärische Luft oder Wasserstoff war. Als die Röhren durch einen Ofen gelegt wurden und man diesen heizte, blieb das Vacuum, so lange Luft auf der Außenseite des Platins circulirte, ungeändert und selbst dann noch, als die Temperatur der Röhren auf helle Rothgluth stieg. Wurde dagegen trocknes Wasserstoffgas durch den erwähnten ringförmigen Raum getrieben, so begann das Platin, welches sich bei allen Temperaturen unter dunkler Rothgluth undurchdringlich verhielt, Wasserstoff in das Vacuum durchzulassen, sobald die äußere Porcellanröhre sichtlich roth glühte. In sieben Minuten lieferte die Sprengel'sche Pumpe jetzt 15,47 Cubikcentim. Gas, wovon 15,27 Cubikcentim. durch Verpuffung mit Sauerstoff als Wasserstoff sich auswiesen.

Bei Wiederholung des letzten Versuchs wurde wiederum durch Schwefelsäure getrocknetes Wasserstoffgas in großer Menge um die Außenseite des Platins geleitet. Nachdem das Vacuum in der Platinröhre hergestellt war, betrug das Gas, welches die Sprengel'sche Pumpe in der Kälte während eines Zeitraums von 40 Minuten lieferte, nicht mehr als eine Blase von der Größe eines Stecknadelknopfs, zugleich ein Beweis von der Dichte des

1) *Comptes rendus* Vol. LVII, p. 976.

**Apparats.** Während nun die Sprengel'sche Pumpe in Thätigkeit blieb, wurden die Röhren rothglühend gemacht und dann allmählich der Weißgluth genähert; das immer nach je 5 Minuten erhaltene Gas betrug 13; 15,5; 17,4; 16,9; 18,6 Cubikcentim., sowie die Temperatur stieg. Diese Volumina sind auf  $20^{\circ}$  C. und 760<sup>mm</sup> reducirt. Die letzte Beobachtung giebt einen Durchgang von 3,72 Cubikcentim. Wasserstoff in der Minute. Die angewandte Platinröhre war nicht durch Löthung zusammengefügt, sondern aus einer Platinmasse gezogen, welche durch Schmelzung vereinigt war, ähnlich dem von Hrn. Deville gebrauchten Rohre. Sie war 0,812 Meter lang (32 Zoll), 1,1<sup>mm</sup> dick und hatte einen inneren Durchmesser von 12<sup>mm</sup>; es war aber nur ein Theil von etwa 200<sup>mm</sup> (8 Zoll) von der Röhre in dem Ofen rothglühend, die innere erhitzte Fläche hat daher eine Ausdehnung von 0,0076 Quadratmeter, so daß ein Quadratmeter des erhitzten Platins in der Minute 489,2 Cubikcentim. Wasserstoff giebt. Dies Resultat gestattet einen Vergleich mit dem Durchgang von Gasen durch eine Kautschuckscheidewand. Unter den günstigsten Umständen, wo die dünne Membran eines Kautschuckballons angewandt wurde, betrug der Luftdurchgang in das Vacuum 26,5 Cubikcentim. für das Quadratmeter und die Minute. Der Durchgang des Wasserstoffs kann 4,8 mal so schnell angenommen werden als der von atmosphärischer Luft, oder auf 127,2 Cubikcentim. in der Minute. Während aber die Dicke der Platinwand 1,1<sup>mm</sup> war, betrug die der Kautschuckhaut nur den 70sten Theil eines Millimeters. Hiernach erhalten wir schließlich als Durchgang des Wasserstoffgases in 1 Minute durch eine Scheidewand von 1 Quadratmeter:

durch Kautschuck 0,014<sup>mm</sup> dick; 127,2 Cubikcentim. bei  $20^{\circ}$  C.

durch Platin 1,1<sup>mm</sup> dick; 489,2 Cubikcentim. bei heller Rothgluth.

Schreibt man den Durchgang des Wasserstoffs durch beide Scheidewände derselben Triebkraft zu, muß da nicht die un-



gebeure Ueberlegenheit der Platinwand mit ihrer ungleich höheren Temperatur in Beziehung gesetzt werden?

Es war nun interessant vom Wasserstoff auf den Durchgang anderer Gase durch erhitztes Platin überzugehen. Die Versuche wurden alle auf dieselbe Weise und bei heller Rothgluth gemacht; die Temperatur war nahe derjenigen, bei welcher die Elemente von Wasser und Kohlensäure theilweise zersetzt werden.

*Sauerstoff und Stickstoff.* — Als Repräsentant beider Gase kann die atmosphärische Luft genommen werden, die durch den ringförmigen Raum zwischen beiden Röhren geleitet, während wie gewöhnlich das innere Platinrohr luftleer erhalten wurde. Das in einer Stunde bei beständiger Thätigkeit der Sprengel'schen Pumpe erhaltene Gas betrug nur 0,3 Cubikcentim.; Wasserstoff würde in derselben Zeit 211 Cubikcentim. gegeben haben. Es wird in der That sehr zweifelhaft, ob der winzige Bruchtheil eines Centimeters Gas überhaupt durch das Platin gegangen ist; ein Theil, wenn nicht das Ganze, dürfte durch die Verbindungsstellen des Apparates eingedrungen seyn. Platin kann somit nicht merklich weder von Sauerstoff noch Stickstoff, selbst bei voller Rothgluth, durchdringbar seyn.

*Kohlensäure.* — Dieses Gas wurde aus einer Flasche, worin sich Marmor befand, mittelst reiner Chlorwasserstoffsäure entwickelt, dann mit Wasser gewaschen und auf seinem Weg zu dem äusseren Porcellanrohr durch Schwefelsäure getrocknet. In einer Stunde lieferte die innere Platinröhre nur  $\frac{9}{10}$  eines Cubikcentimeters Gas, wovon ein unbestimmbar kleiner Theil von Barytwasser niedergeschlagen wurde, und Kohlensäure zu seyn schien. Der Durchgang der Kohlensäure ist also bei voller Rothgluth unberechenbar klein.

*Chlor.* — Dasselbe wurde langsam aus einer Glasflasche, worin Mangansuperoxyd und Chlorwasserstoffsäure enthalten waren, entwickelt, mit Wasser gewaschen, in Schwefelsäure getrocknet und wie gewöhnlich in das Porcellanrohr geleitet, so daß es in den ringförmigen Raum zwischen

beiden Röhren gelangte. Eine kleine Röhre mit gelöschtem Kalk wurde zwischen das Ende der Platinröhre und die Sprengel'sche Pumpe gebracht, um das Chlor, wenn solches durch das Platin dringen sollte, zu absorbiren. Nachdem die Röhre eine Stunde lang erhitzt worden war, wurde der Kalk auf Chlor geprüft, aber keine Spur davon in demselben gefunden. Eine kleine Menge Gas, wahrscheinlich Luft, im Betrag von 0,15 Cubikcentim. hatte sich während der Zeit angesammelt. Platin wird daher in Rothglühhitze von Chlor nicht merklich durchdrungen.

*Chlorwasserstoffsäure*, über Schwefelsäure getrocknet, wurde eine Stunde durch das Porcellanrohr geleitet; es wurde 0,5 Cubikcentim. Gas aus der Platinröhre erhalten, das aber weder Chlorwasserstoffsäure noch freien Wasserstoff enthielt. Glühendes Platin wird also von Chlorwasserstoffsäure nicht durchdrungen, auch scheint es nicht, daß die Elemente dieses Gases bei der Temperatur des Versuchs zerlegt werden.

*Wasserdampf*. — Ein Dampfstrom wurde eine Stunde lang durch das Porcellanrohr getrieben, und während dieser Zeit ein halbes Cubikcentim. Gas aus der Platinröhre gewonnen, welches keinen Wasserstoff enthielt. Hierin liegt kein Beweis für den Durchgang des Wasserdampfs durch das Platin oder für seine Zersetzung.

*Ammoniak*. — Dieses Gas schien in beträchtlicher Menge beim Durchgang durch den heißen ringförmigen Raum zersetzt zu werden, da gleichzeitig freies Wasserstoffgas durch das glühende Platin ging, und in dem Gas der Platinröhre liefs sich auch nicht eine Spur von unzersetztem Ammoniak finden, obgleich dasselbe in reichem Maasse zugeführt wurde. War die Ammoniakentwicklung langsam, so belief sich die Menge des in die Platinröhre eingedrungenen Wasserstoffs auf 16,4 Cubikcentim. in 5 Minuten, oder war nahe ebenso groß, wie wenn reines Wasserstoffgas durch den Ringraum geleitet wäre. Hiernach scheint Ammoniak unfähig zu seyn glühendes Platin zu durchdringen.

*Kohlengas*. — Als Kohlengas durch die Porcellanröhre

ging, kamen in den einander folgenden Perioden von je 20 Minuten die nachstehenden Mengen Wasserstoff aus dem Platin = 13,3; 5,2 und 8,8 Cubikcentim. Die erste Portion brachte nach der Verpuffung mit Sauerstoff und erfolgter Condensation in Barytwasser keine Trübung hervor; die 13,3 Cubikcentim. enthielten 13,16 Wasserstoff. Das durchgegangene Gas scheint demnach nur freier Wasserstoff zu seyn, und keine Kohlenstoffverbindung des Kohlengases im Stande das Platin zu durchdringen. Es läßt sich hieraus schließen, daß auch *Kohlenoxydgas*, *Sumpfgas* und *ölbildendes Gas*, die sämmtlich im Kohlengas vertreten sind, ebenfalls nicht durchgehen.

**Schwefelwasserstoff.** — Derselbe wurde aus Schwefelantimon und Chlorwasserstoffsäure dargestellt, gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet, und dann durch die Porcellanröhre geleitet. Der Schwefelwasserstoff zersetzt sich hierbei fast vollständig in Schwefel und Wasserstoff, und von dem letzteren gehen 9 Cubikcentim. in 5 Minuten durch das Platin; auch dürfte eine Spur von Schwefelwasserstoff durchgedrungen seyn, da das Quecksilber der Sprengel'schen Röhre ein wenig angelaufen war, nur liefs sich dieses in dem angesammelten Wasserstoff nicht nachweisen. Mithin scheint auch das Schwefelwasserstoffgas in die Classe der nicht durchdringenden Gase zu gehören. Das Resultat ist also:

I. Gas fähig durch eine hell rothglühende 1,1<sup>mm</sup> dicke Scheidewand von Platin zu gehen.

Wasserstoff (211 Cubikcent. in der Stunde)

II. Gase unfähig durch eine hell rothglühende 1,1<sup>mm</sup> dicke Scheidewand von Platin zu gehen.

Sauerstoff	nicht 0,2 Cubikcent. in der Stunde
Stickstoff	» » » » » »
Chlor	» » » » » »
Chlorwasserstoffsäure	» » » » » »
Wasserdampf	» » » » » »
Kohlensäure	» » » » » »

Kohlenoxyd	nicht 0,2 Cubikcent. in der Stunde				
Sumpfgas ( $\text{CH}_4$ )	"	"	"	"	"
Oelbildendes Gas	"	"	"	"	"
Schwefelwasserstoffgas	"	"	"	"	"
Ammoniak	"	"	"	"	"

Es bleibt noch zu ermitteln, ob ein merklicher Durchgang von irgend einem dieser Gase durch eine Platinwand zu bewirken ist, wenn man die Dicke vermindert oder dieselbe Scheidewand auf eine bedeutend höhere Temperatur bringt. Eine Täuschung über das Eindringen wird bisweilen verursacht durch das Entweichen einer kleinen Menge Gas aus dem Platin selbst, namentlich von Kohlenoxyd und Wasserstoffgas, wie sich weiterhin ergeben wird. Die Durchdringung ist folglich niemals unzweideutig in der ersten oder zweiten Stunde, daß die Platinwand erhitzt wird.

Von den merkwürdigen Versuchen des Hrn. Deville wurde derjenige wiederholt, bei welchem aus dem Platinrohr ziemlich ebensoviel Wasserstoff zu entweichen scheint, als von diesem Gas aus einem Graphit-Diffusiometer entweichen würde; das Platinrohr war dabei angefüllt mit Wasserstoff, während das äußere Porcellanrohr atmosphärische Luft enthielt. Es wurde bei der höchsten Temperatur der Zufluß des Wasserstoffs abgesperrt, der auf der einen Seite in das Platinrohr eingetreten war, während das andere Ende dieses Rohres mit einer Barometerröhre in Verbindung blieb, welche in einen Behälter mit Quecksilber tauchte. Sogleich begann das Quecksilber in der eingetheilten Röhre zu steigen, da Wasserstoffgas nach außen durch die Wände des Platinrohrs drang, welches zuletzt fast luftleer durch das vollständige Entweichen des Wasserstoffgases wurde.

In der heißen Platinröhre Wasserstoff; außen Luft

Zeit 0 Minuten      0<sup>mm</sup> Höhe des Quecksilbers im Barometerrohr.

10	115	do.	do.	do.
20	245	do.	do.	do.

In der heißen Platinröhre Wasserstoff; außen Luft.

Zeit 30 Minuten 400<sup>mm</sup> Höhe des Quecksilbers im Barometerrohr.

40	535	do.	do.	do.
50	645	do.	do.	do.
60	710	do.	do.	do.

Das Barometer in der atmosphärischen Luft stand zu derselben Zeit auf 750<sup>mm</sup>, die Spannung des rückständigen Gases betrug daher nicht mehr als 40<sup>mm</sup> Quecksilber. Das Verhältniß der Gasvolumina ist hier zu Anfang und am Ende der Stunde 18,75:1, während es bei einem Diffusionsversuch von Wasserstoff in Luft 3,8:1 seyn würde. Uebrigens enthielt das in der Platinröhre noch rückständige Gas einen kleinen Theil Wasserstoff; mittelst der Sprengel'schen Pumpe aus der Platinröhre ausgezogen und geprüft, betrug der Rückstand 3,56 Cubikcent. und bestand aus:

Stickstoff	3,22 Cubikcent.
Wasserstoff	0,34
	<hr/> 3,56.

Der nutzbare Raum der Platinröhre war 113,1 Cubikcent. groß, und wenn die Röhre erhitzt wurde, so maas das durch die Ausdehnung ausgetriebene Gas in der Kälte 39,5 Cubikcent., so daß in dem heißen Platinrohr 73,6 Cubikcent. Gas, auf 20° C. und 760<sup>mm</sup> Barom. berechnet, blieben. Bei diesen Versuchen wurde es nöthig befunden den innerhalb des Ofens gelegenen und heftig erhitzten Theil der Platinröhre mit Asbest auszufüllen, um sie zu stützen, und vor dem Zusammenfallen zu bewahren, wenn sie in der Glühhitze erweicht.

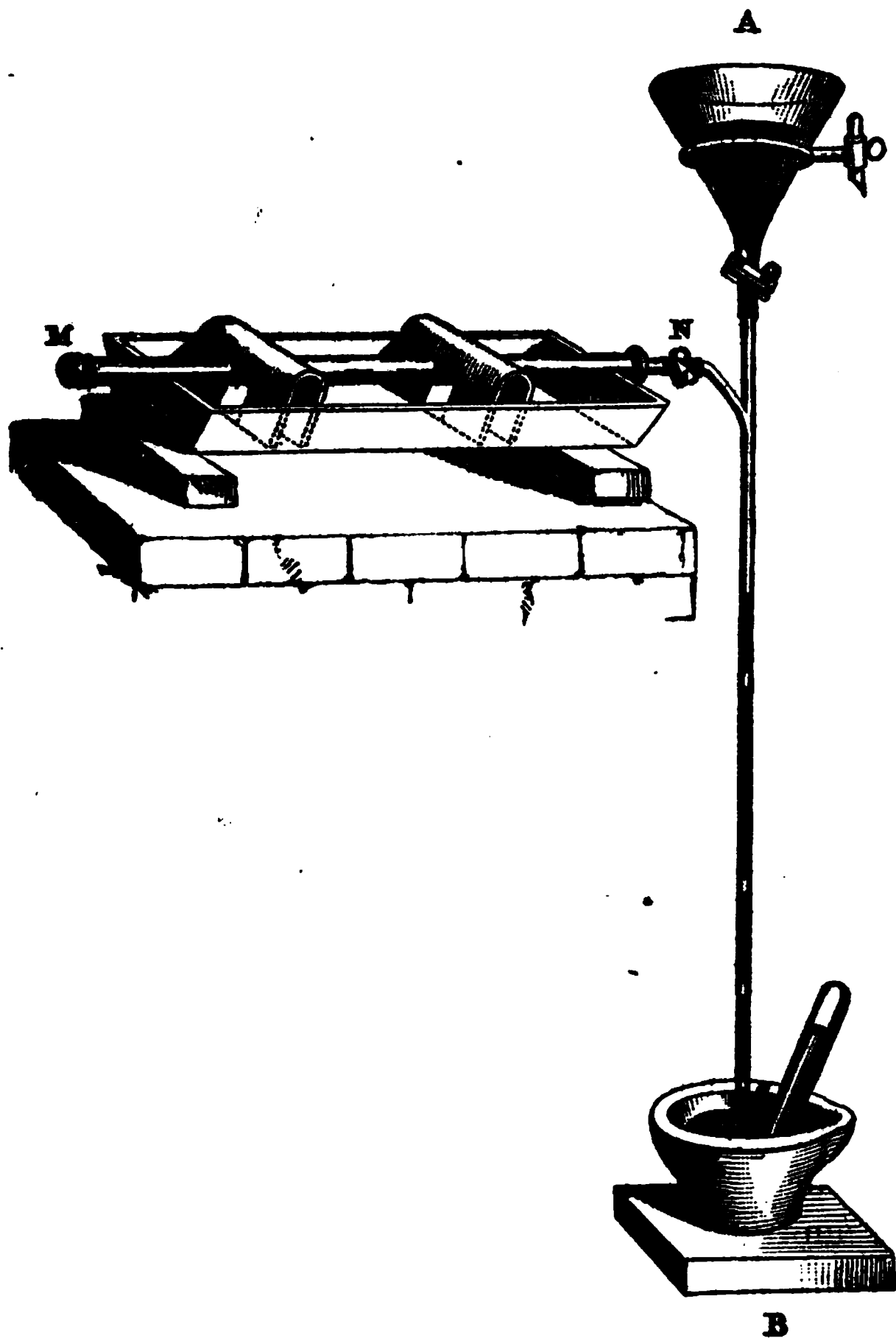
Es ist schwer zu sagen, woher die in dem Platinrohr gefundene kleine Menge Stickstoff von 3,22 Cubikcent. eigentlich herkommt; sie ist zu groß, um sie als eine Verunreinigung in dem ursprünglichen Wasserstoff oder als einen Zufluß in das Vacuum durch mangelhafte Verbindungsstellen des Apparats anzusehen. Ihre Gegenwart führt auf die Frage, ob nicht das Stickgas, wenngleich es für

sich nicht durch Platin in das Vacuum dringen kann, dennoch dazu in geringem Maasse befähigt wird, wenn gleichzeitig Wasserstoffgas in entgegengesetzter Richtung durch das Platin wandert. Der in der Platinscheidewand befindliche flüssige oder gasförmige Wasserstoff würde so ein Ueberführungsmittel oder einen Kanal bilden, mit dessen Hülfe andere ähnliche Körper wie Stickstoff befähigt werden in geringer Menge vermöge Flüssigkeits- oder Gasdiffusion das Platin zu durchdringen.

*Aufsaugung und Festhaltung des Wasserstoffs durch Platin.* — Dem Durchgang eines Gases durch eine Colloidscheidewand geht nach den in dieser Abhandlung angenommenen Ansichten die Verdichtung des Gases in der Substanz der Scheidewand voran. Ist nun eine Platte von glühendem Platin im Stande Wasserstoffgas zu verdichten und flüssig zu machen? Der Gegenstand würde kaum eine experimentelle Untersuchung zulassen ohne die Benutzung desselben zweckdienlichen Luftschröpfers, welcher bei den nicht metallischen Colloiden angewendet wurde. Die Behandlung des Metalles geschah immer auf dieselbe Art, so daß die Beschreibung der Einzelheiten bei einem Versuch auf alle paßt <sup>1)</sup>.

Draht oder Blech von Platin wurde genommen, und zunächst durch Kochen in kaustischem Alkali und dann in destillirtem Wasser von allem anhaftenden Fett befreit. Hierauf wurde das Platin, gewöhnlich in Form von Draht, in eine Porcellanröhre *MN* (s. nebenstehende Figur) gebracht, welche innen und außen glasirt, 0,55 Meter lang und im Durchmesser innen 23<sup>mm</sup> weit war. Diese Röhre kann entweder in dem für organische Analysen gebrauchten Ofen oder dadurch, daß man sie mitten durch einen kleinen cylindrischen Ofen legt, erhitzt werden. Beide Enden der Porcellanröhre waren mit durchbohrten Korken versehen, welche mit geschmolzener Guttapercha verkittet wurden,

1) Platin absorbiert in dem Zustand von Platinschwarz 745 mal sein Volumen Sauerstoff. *Traité de Chimie gen. par MM. Pelouze et Frémy T. III, p. 398.*



und deren jeder eine kleine federdicke Glasröhre enthielt. Diese Art von Destillationsapparat wurde an dem einen Ende *N* mit der Sprengel'schen Pumpe *AB* als dem Sauger und Weiterbeförderer des Gases mittelst guter nicht vulkanisirter Kautschuckröhren verbunden, das andere Ende *M* aber mit demjenigen Apparat, welcher trocknes Wasserstoffgas, atmosphärische Luft oder irgend ein anderes Gas lieferte. Durch einen Hahn bei *M* konnte die Röhre

geschlossen und der Gasapparat dadurch abgesperrt werden, so daß das Porcellanrohr an dem einen Ende geschlossen war. Statt der Porcellanröhre lassen sich in vielen Fällen auch Röhren aus hartem Glas anwenden, wie zu Verbrennungsanalysen dienen. Die Hitze brauchte nicht so stark zu seyn als anfangs vermuthet wurde.

Das Porcellanrohr wird hierauf durch die Sprengel'sche Pumpe 10 bis 15 Minuten lang entleert, bis die kleinen Gasblasen aufhören, welche das Rohr *AB* nach dem Quecksilberbehälter unten hinführt. Man versichert sich so zuerst des dichten Schlusses der Verbindungsstellen, hierauf wird das Porcellanrohr erhitzt und auch seine Undurchdringlichkeit festgestellt.

Das Platin nahm ungefähr zwei Drittel des innern Theiles der Porcellanröhre ein, welche angemessen erhitzt werden konnte. Offenbar bietet der Apparat die Mittel dar, das Platin sowohl im luftleeren Raum als auch in einer Atmosphäre von Wasserstoff oder irgend einem andern in das Innere der Porcellanröhre bei *M* geleiteten Gase zu erhitzen.

*Geschmolzenes Platin.* Artikel aus verarbeitetem Platin scheinen jetzt ausschliesslich aus geschmolzenem Metall gefertigt zu werden.

1) Eine Quantität von gereinigtem Platindraht aus geschmolzenem Metall, 0,695 Meter lang; 4,1<sup>mm</sup> im Durchmesser und 201 Grm. schwer, wurde gebogen, in die Porcellanröhre gebracht und diese dann ausgepumpt. Das Platin wurde zuerst allein eine Stunde hindurch erhitzt, um jedes natürlich anhaftende Gas auszutreiben, und dann trocknes Wasserstoffgas in die Porcellanröhre gelassen, welches aus reiner Schwefelsäure und aus reinem Zink entwickelt war. Das Wasserstoffgas strömte überaus reichlich in die Porcellanröhre ein, welche kirschroth glühte, worauf man die Temperatur langsam abnehmen liefs, ein Verfahren, welches sich der Absorption des Gases förderlich gezeigt hatte. Das Platin befand sich so etwa zwanzig Minuten in einer Wasserstoffatmosphäre bei einer Tem-



peratur, die theils über, theils unter dunkler Rothgluth lag, und mit der niederen Temperatur endigte. Nachdem das Feuer weggenommen und die Röhre abgekühlt war, liefs man Luft oder Stickgas durch dieselbe streichen, bis aller freie Wasserstoff aus dem Apparate ausgetrieben war.

Das geschlossene Rohr wurde dann in der Kälte ausgepumpt, es kam aber kein Wasserstoff dabei zum Vorschein. Während nun beständig das Platin in einem guten Vacuum blieb, wurde eine sehr langsam steigende Hitze wiederum angewandt und die Sprengel'sche Pumpe gehandhabt. Sogleich mit dem ersten Beginn des deutlichen Glühens begann sich Gas zu entwickeln. In einer Stunde, wo das Porcellanrohr rothglühend geworden war, hatten sich 2,12 Cubikcent. Gas gesammelt, wovon ungefähr ein Drittel in den ersten zehn Minuten erschienen war. Seine Zusammensetzung ergab sich aus der Verpuffung mit Sauerstoff zu

Wasserstoff	1,93 Cubikcent.
Stickstoff	0,19     „

Nimmt man das specifische Gewicht des Platindrahts zu 21,5, so ist das Volumen von 201 Grm. Metall 9,34 Cubikcent., demnach enthielt ein Volum an Gas reducirt auf die gewöhnliche Temperatur

0,207 Vol. Wasserstoff.

Das Platin hatte weder in seinem Glanz noch in irgend einer andern Beziehung durch sein Verhalten zum Wasserstoff eine merkliche Aenderung erfahren.

2) Dasselbe Stück Platindraht wurde zur vierfachen seiner ersten Länge ausgezogen und der Versuch mit Wasserstoff wiederholt. Im Verlauf einer Stunde, während welcher das Platin in Rothgluth gehalten wurde, gab es 1,8 Cubikcent. Gas ab, wovon 1,6 Cubikcent. Wasserstoff war, wonach ein Volumen Platin

0,171 Vol. Wasserstoff

enthalten hat; es ist also die Absorption des Wasserstoffs durch Vergrößerung der Oberfläche nicht gestiegen.

In zwei andern Versuchen mit demselben Platindraht betrug das von einem Volumen Platin zurückgehaltene Wasserstoffgas

3) 0,173 Cubikeent. Wasserstoff.

4) 0,128           "           "

Hier zeigt sich deutlich ein Bestreben die Menge des aufgenommenen Wasserstoffgases zu verringern. Diese Versuche gewähren den Vorthail, daß sie sich mit den früheren Beobachtungen über die Durchdringung einer Platinscheidewand von Wasserstoffgas vergleichen lassen, da beide Draht und Röhre aus derselben Masse geschmolzenen Platins gezogen waren. Iridium war diesem Platin nicht zugesetzt, wie bisweilen geschieht, um die Elasticität des Metalls zu erhöhen. Die Absorption des Wasserstoffs ist klein, sie beträgt im Mittel aus den vier Versuchen 17 Procent von dem Volumen des Platins. Bei der Temperatur der dunklen Rothgluth, wo die Absorption beginnt, ist das Gas bedeutend, mindestens auf das Dreifache des oben angegebenen Volumens ausgedehnt, also ungefähr auf 51 Proc. oder die Hälfte vom Volumen des Platins. Es verdient erwogen zu werden, ob die Absorption von einem halben Volumen Gas ausreicht die wahrgenommene Durchdringung einer 1,1<sup>mm</sup> dicken Metallscheidewand zu erklären. Die Thatsachen scheinen einen bejahenden Schluss zu begünstigen, wenngleich ihr Werth noch nicht ganz entscheidend zu erachten ist.

Es wird nothwendig in dem Platin eine neue Eigenschaft anzuerkennen, nämlich das Vermögen in der Rothglühhitze Wasserstoff zu absorbiren, und dieses Gas in einer Temperatur unter Rothgluth auf unbestimmte Zeit zurückzuhalten. Man kann hiervon als von einer Kraft Wasserstoff einzuschließen reden, und das Ergebniß die *Einschließung* des Wasserstoffs durch Platin nennen.

Die Versuche wurden auch auf Platin in andern Zuständen ausgedehnt, wo es jedoch, wie bemerkt werden muß, nicht geschmolzen, sondern nur zusammengeschweißt auch nicht neuerdings verarbeitet war.

5) Von dem grauen pulverförmigen Platinschwamm, welcher aus Platinsalmiak dargestellt worden war, wurden 22,2 Grm. in dem Verbrennungsofen erhitzt, und dann eine halbe Stunde in trockenem Wasserstoffgas abkühlen gelassen, wie bei den vorangehenden Versuchen. Der Rechnung nach betrug das Volumen des Platins 1,032 Cubikcent. Es gab bei dem ersten Versuch mittelst Hitze und der Sprengel'schen Pumpe 2,2 Cubikcent. Gas, welches wie Wasserstoff brannte; bei einem zweiten Versuch gab das Platin in einer Stunde, wo es entleert zu seyn schien, 1,7 Cubikcent. Gas, welches gemäß der Verpuffung 1,52 Cubikcent. Wasserstoff und 0,18 Cubikcent. Stickstoff enthielt. Hiernach besitzt ein Volumen Platinschwamm die Fähigkeit: 1,48 Vol. Wasserstoff einzuschließen.

6) Verarbeitetes Platin, in Blechform von einem alten Tiegel, wurde, nachdem es gewaschen und gegläht war, dreimal hintereinander mit Wasserstoff getränkt; das Gewicht des Platins betrug 24,1 Grm. und sein Volumen 1,12 Cubikcent. In 75 Minuten lieferte es 4,19 Cubikcent. Gas, und in weiteren 30 Minuten noch 1,5 Cubikcent. zusammen 5,69 Cubikcent., wovon 4,94 Wasserstoff waren. Therm.  $14^{\circ},2$ ; Barom. 760<sup>mm</sup>. Nicht eine Spur von Kohlensäure wurde in dem Gas gefunden, weder vor noch nach der Verpuffung. Bei einem zweiten Versuch sammelten sich in einer Stunde 5,12 Cubikcent. Gas an, wovon 4,4 Wasserstoff waren; und endlich 3,76 Cubikcent, in einer Stunde, worin sich 3,42 Wasserstoff befanden. Demnach waren von einem Volumen verarbeiteten Platin eingeschlossen:

5,53 Vol. Wasserstoff

4,93   "           "

3,83   "           "

Das Volumen des eingeschlossenen Wasserstoffgases ist hier weit größer als bei dem geschmolzenen Platin, selbst als bei dem Platinschwamm: Es zeigt ein Bestreben bei Wiederholung des Versuchs zu fallen; möglicher Weise steht die Abnahme der absorbirenden Kraft mit der kür-

zeren Zeit in Zusammenhang, während welcher das Metall bei der Abkühlung dem Wasserstoff ausgesetzt ist.

7) Verarbeitetes Platin, welches vor vielen Jahren zu einer kleinen Röhre geformt war, hatte 64,8 Grm. Gewicht, 0,322 Meter Länge und 5<sup>mm</sup> im Durchmesser; es wurde in drei gleich lange Stücke geschnitten, um sie in die Porcellanröhre bringen, darin erhitzen und mit trockenem Wasserstoffgas behandeln zu können. Nachdem das Auspumpen eine Stunde gewährt hatte, waren aus dem Platin 9,2 Cubikcent. Gas erhalten, wovon 8,9 Wasserstoff waren. Das Platinvolumen betrug 3,9 Cubikcent., und es hatte somit ein Volumen Metall 2,28 Vol. Wasserstoff, gemessen bei 20° C., eingeschlossen. Mit Ausschluß des Falles, wo der freie Wasserstoff durch atmosphärische Luft ausgetrieben wurde, befand sich der Apparat in all diesen Versuchen in einem völlig luftleeren Zustand durch die Sprengel'sche Pumpe, so lange er kalt und der eingeschlossene Wasserstoff noch nicht ausgezogen war.

Glanz und Ansehen des metallischen Platins hatten sich durch das Eindringen des Wasserstoffs nicht geändert; war aber das Gas aus dem Platin entwichen, so erschien dieses weißer und seine Oberfläche war mit kleinen Blasen bedeckt.

Die Wiederholung des Versuchs gab, nachdem das Auspumpen eine Stunde gewährt hatte, 8,7 Cubikcent. Gas, wovon 8,46 Cubikcent. Wasserstoff waren; es schloß das Metall hier also 2,8 Vol. Wasserstoff ein.

Dasselbe Platin wurde zum dritten Mal mit Wasserstoff getränkt, bei dieser Gelegenheit aber in eine Röhre von hartem Glas gebracht, welche mit dem Luftsauger verbunden wurde. Die Glasröhre wurde in einem Oelbad erhitzt, und das Platin eine Stunde lang im Vacuum auf 220° C. erhalten. Nicht eine Gasblase entwickelte sich. Hierauf wurde die Glasröhre durch einen kleinen Bunsen'schen Brenner erhitzt, der so abgeglichen war, daß er einen nur wenig unter der Rothgluth liegenden Hitzgrad gab; aber noch immer erschien kein Wasserstoff.

Nun wurde die Röhre bis zum Erweichen des Glases erhitzt ( $500^{\circ}$ ); es zeigte sich Gas, und in 10 Minuten waren 1,8 Cubikcent. gesammelt, welche 1,72 Wasserstoff enthielten. Da die Glasröhre sprang, so wurde der ganze Apparat abgekühlt, und das Platin in eine Porcellanröhre gebracht. In einem Verbrennungsofen ferner eine Stunde lang erhitzt, gab das Platin 8,6 Cubikcent. Gas, wovon 8,2 Wasserstoff waren. Demgemäfs hatte das Platin ins Gesamt 3,79 Vol. Wasserstoff eingeschlossen.

Der vorstehende Versuch zeigt, daß der eingeschlossene Wasserstoff in niederen Temperaturen vollständig verborgen bleibt, da er, obwohl fast vier Volumina Gas vorhanden waren, unterhalb der Rothglühhitze nicht entwich. Um die Wirkung der Zeit bei der Temperatur der Atmosphäre darzuthun, wurde das mit Wasserstoff getränkte Platin luftdicht in eine Glasröhre eingeschlossen, die davon nahe angefüllt und in zwei Monaten nicht geöffnet wurde. Dann aber wurde die Luft aus der Röhre herausgeschafft und untersucht; sie erlitt durch den elektrischen Funken oder eine Kugel Platinschwamm keine Volumenverminderung und schien danach keinen Wasserstoff zu enthalten. Der letztere war nicht heraus diffundirt, sondern wie man vermuthen muß, von dem Platin ohne Verlust zurückgehalten. Diese Versuche sind zwar zuletzt mitgetheilt, wurden aber in dieser Untersuchung zuerst ausgeführt. Nie war der eingeschlossene Wasserstoff vollständig in einer Stunde herausgezogen, und er ist daher wahrscheinlich zu gering angegeben. Das Gas kam immer allmählich, mehr als die Hälfte vom Ganzen in den ersten 20 oder 30 Minuten. Die letzten Resultate sind demnach:

1 Vol. geschmiedetes Platin	schloß ein	2,28 Vol. Wasserstoff
1 „ „ „ „ „	2,80 „ „	
1 „ „ „ „ „	3,79 „ „	

Die große absorbirende Kraft des geschmiedeten Platins, oder vielmehr das geringe Absorptionsvermögen des geschmolzenen Metalls, läßt sich einer mechanischen Verschiedenheit beider zuschreiben, einer offeneren Textur in dem

ersten, die dem vielleicht flüssigen Wasserstoff freieren Zutritt in das Innere des Metalls gestattet.

8) Die Befreiung des Wasserstoffs aus dem Platin erforderte stets einen in der Rothgluth liegenden Temperaturgrad, selbst wenn ein Vacuum dabei half, der Wasserstoff mochte ursprünglich in der Rothgluth oder nahe bei derselben absorhirt seyn; die Thatsache indess scheint mit der Absorption des Gases unter dem Druck der Atmosphäre auch bei beträchtlich niedrigerer Temperatur vereinbar. Dünne Platinfolie wurde zunächst durch Glühen im Vacuum innerhalb der Porcellanröhre von ein wenig natürlichem Gas befreit, dann kam sie in eine Glasröhre, worin sie wiederum in einem Wasserstoffstrom bis zu einer  $230^{\circ}$  C. nicht übersteigenden Temperatur mittelst eines Oelbades erhitzt wurde, worauf man sie langsam in einer Atmosphäre desselben Gases mehrere Stunden abkühlen ließ. Nachdem die Platinfolie in ein zweites Glasrohr gebracht war, wurde dieses bei  $20^{\circ}$  C. ausgepumpt, ohne daß sich eine wahrnehmbare Gasentwicklung zeigte. Als aber auch noch Rothglühhitze angewandt wurde, kam in 20 Minuten ein Betrag von 0,75 Cubikcent. Gas (jedoch fast alles schon in den ersten sieben Minuten), wovon 0,56 sich als Wasserstoff auswiesen. Da das Volumen von 8,3 Grm. Platin 0,385 Cubikcent. ist, so hat ein Volumen Platinfolie in drei Stunden hiernach eingeschlossen

1,45 Vol. Wasserstoff bei  $230^{\circ}$  C.

9) Dieselbe Menge Platinfolie wurde abermals mit Wasserstoff bei einer noch niedrigeren Temperatur, nämlich zwischen  $97^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  drei Stunden lang getränkt. Bei Rothgluth ausgepumpt gab das Platin nun in 35 Minuten 0,5 Cubikcent. Gas ab, wovon ungefähr 0,3 Cubikcent. Wasserstoff waren. Ein Volumen Platinfolie hatte also aufgenommen

0,76 Vol. Wasserstoff bei  $100^{\circ}$ .

Durch diese Eigenschaft wird das Platin mit dem Palladium verknüpft, welches unter allen Metallen das Vermögen Wasserstoff zu absorbiren im höchsten Grade besitzt.

## Palladium.

Seit einigen Jahren ist Palladium verhältnismäßig selten geworden, und es kostete anfangs einige Schwierigkeiten mehr als ein oder zwei Gramme von diesem Metall in Form von dünner Folie zu erhalten. Die zuerst angewandte Palladiumfolie wog 1,58 Grm., maß 0,138 Cubikcentimeter, wenn man das specifische Gewicht des Metalls zu 11,86 nimmt, und hatte eine Oberfläche von 0,00902 Quadratmeter; im Vacuum eine Stunde lang erhitzt, gab sie 1,50 Cubikcent. gewöhnliches Gas, welches keine Kohlenstoffverbindung enthielt, sondern aus Wasserstoff und Luft bestand.

1) Da sich aus vorläufigen Versuchen herausgestellt hatte, daß die Einschließung des Wasserstoffs durch Palladium ein Phänomen sey, welches sich schon bei einer vergleichsweise niedrigen Temperatur zeigte, so wurde das Metall in Wasserstoff durch ein Oelbad nicht höher als  $245^{\circ}$  erhitzt, dann langsam abgekühlt, so daß es noch niedrigere Temperaturen durchlief, welche der Absorption des Wasserstoffs günstig seyn sollten. Wurde das Metall nachher in die gläserne Destillationsröhre gebracht, so gab es bei  $17^{\circ} 8$  C. und Bar. 759<sup>mm</sup> nichts an das Vacuum ab. Aber in dem Augenblick, wo der Verbrennungsofen unter der Röhre angezündet wurde, kam Gas in Menge. Von der ersten Portion wurden 11,77 Cubikcent. gesammelt, welche 11,74 Cubikcent. Wasserstoff enthielten. Die Gasentwicklung hörte in fünfzehn Minuten auf, nachdem 69,92 Cubikcent. gesammelt waren, wovon der größere Theil schon in den ersten zehn Minuten übergegangen war. Hiernach nahm Palladium ein großes Volumen Gas auf, ehe noch die Temperatur  $245^{\circ}$  C. überschritt.

1 Vol. Palladium schloß 526 Vol. Wasserstoff ein.

2.) Bei einem ähnlichen Versuch wurde die Absorptionstemperatur mit gutem Erfolg noch weiter erniedrigt. Es wurde das Palladium drei Stunden hindurch dem Wasserstoff zwischen  $96^{\circ}$  und  $97^{\circ}$  C. ausgesetzt, und dann in dem Gas anderthalb Stunden abgekühlt. Als das Palladium nun

in eine Glasröhre gebracht, diese ausgepumpt und mittelst einer Gasflamme erhitzt wurde, gab es zwölf Minuten lang einen ununterbrochenen Strom, der dann aufhörte. Das Gas betrug 85,56 Cubikcent., wovon 96,8 Proc. Wasserstoff waren; Therm.  $17^{\circ},5$  C., Barom. 764<sup>mm</sup>.

1 Vol. Palladium hielt 643,3 Vol. Wasserstoff eingeschlossen.

Durch die Sorgfalt meines eifrigen Assistenten, Hrn. W. C. Roberts, wurde das zu diesen Versuchen benutzte Wasserstoffgas auf den höchsten Grad der Reinheit gebracht, indem er dasselbe nacheinander durch Alkohol, Wasser, kaustisches Kali und Röhren leitete, welche 0,7<sup>m</sup> lang und mit Glasstücken gefüllt waren, die er mit salpetersaurem Blei, schwefelsaurem Silber und Schwefelsäure getränkt hatte. Das Gas war geruchlos und brannte mit einer kaum sichtbaren Flamme.

In dem metallischen Ansehn der Palladiumfolie zeigte sich keine Aenderung, weder wenn sie Wasserstoff aufgenommen noch auch wenn sie ihn abgegeben hatte. Die Folie war sehr runzelig und nach dem wiederholten Gebrauch zerreiblich geworden; was jedoch wohl von dem häufigen Aufassen gekommen ist.

3) Palladium absorbiert selbst bei gewöhnlicher Temperatur Wasserstoff, wenn es kurz zuvor im Vacuum geglüht worden war. Wurde die Folie ohne diese Vorbereitung mehrere Stunden in eine Flasche mit reinem Wasserstoff gebracht, so lieferte sie nichts, wenn sie nachher in dem Sprengel'schen Vacuum geglüht wurde; brachte man dagegen die Folie unmittelbar nach ihrer Abkühlung in eine verschlossene Flasche mit Wasserstoff, und ließ sie eine Nacht in dem Gas, so fand Absorption statt, beim Oeffnen des Stöpsels drang Luft ein, wie in ein partielles Vacuum; Therm.  $19^{\circ}$  C. Wurde die Palladiumfolie nun in eine Glasröhre gebracht und mit der Sprengel'schen Pumpe verbunden, so war es schwer ein Vacuum zu unterhalten, da Wasserstoff schon bei der Temperatur der Atmosphäre austrat. Nachdem aber ein dauerndes Vacuum hergestellt war, hatten sich 6,96 Cubikcent. Gas angesammelt, wovon



6,78 Wasserstoff waren; nach Anwendung von Hitze abgingen in fünf Minuten 42 Cubikcent. über, zusammen ergaben sich mehr als 50 Cubikcent. oder 376 Volumen Gas. Die Absorption des Wasserstoffs findet hiernach bei niedriger Temperatur nicht statt, wenn der Zustand des Metalles ihr nicht günstig ist; ebenso ist ja auch die Wirkung einer reinen Platinplatte, welche die Verbrennung des Knallgases veranlassen soll, bei niedriger Temperatur misslich.

4) Eine andere Sorte Palladiumfolie, 5,76 Grm. schwer und 0,485 Cubikcent. groß, hatte mehr als einmal Wasserstoff aufgenommen und abgegeben. Beim zweiten Versuch wurde die Folie bei  $100^{\circ}$  drei Stunden in Wasserstoff erhitzt, und gab bei der darauf in schwacher Rothgluth nach der üblichen Weise in der Porcellanröhre ausgeführten Destillation

347,7 Vol. Wasserstoff gemessen bei  $18^{\circ},2$  C.; Barom. 756<sup>mm</sup>.

5) Eine so bedeutende Absorption des Wasserstoffs muß, ungeachtet der Leichtigkeit des Gases, das Gewicht des Palladiums merklich erhöhen. Ein Liter oder 1000 Cubikcent. Wasserstoff wiegt bei  $0^{\circ}$  und 760<sup>mm</sup> Luftdruck 0,0896 Grm. Es stiegen 5,9516 Grm. neuer Palladiumfolie, mutbmaasslich von geschmolzenem Metall herrührend, nachdem sie vier Stunden in Wasserstoff bei  $100^{\circ}$  gehalten waren, auf 5,9542 Grm. oder um 0,0026 Grm., was nur 29,01 Cubikcent. Wasserstoff bei  $0^{\circ}$  und 760<sup>mm</sup> ausmacht. Als hierauf das Gas aus dem Palladium ausgezogen wurde, so überstieg es nicht 34,2 Cubikcent. bei  $19^{\circ}$  C. und 758<sup>mm</sup>, entsprechend 31,84 Cubikcent. bei  $0^{\circ}$  C. und 760<sup>mm</sup> Barom. Die ganze erhaltene Gasmenge, 68 Vol., erscheint ungewöhnlich klein, stimmt aber ganz gut mit dem aus der Gewichtszunahme des Palladiums berechneten Volumen überein. Es scheint somit in dem Palladium sowohl wie in dem Platin mit der Schmelzung des Metalls eine Verminderung des Absorptionsvermögens verknüpft zu seyn.

6) Ein Theil ähnlicher mit Wasserstoff getränkter Palladiumfolie verminderte ihren Gasgehalt von 20,7 auf 16,2 Cu-

bikcent., nachdem sie 42 Stunden der Luft war ausgesetzt gewesen. Hiernach scheint also der flüssige Wasserstoff, er mag sich nun in der Substanz oder in den Poren des Metalls befinden, langsam bei der Temperatur der Atmosphäre zu verdampfen. Therm.  $19^{\circ}$  C.; Barom. 752<sup>mm</sup>.

7) Palladiumschwamm, durch Glühen des Cyanids erhalten, wurde bei  $200^{\circ}$  in Wasserstoff erhitzt und dann langsam in demselben Gas vier Stunden abgekühlt; das Metall hatte hierbei 686 Vol. Wasserstoff aufgenommen. — Als Palladiumschwamm ähnlich mit atmosphärischer Luft behandelt wurde, zeigte er für Sauerstoff oder Stickstoff kein Absorptionsvermögen.

Der sowohl in dem Schwamm wie in der Folie des Palladiums condensirte Wasserstoff besaß eine Erhöhung seiner chemischen Verwandtschaft. Ließ man das Palladium 24 Stunden in den verdünnten Lösungen der folgenden Substanzen im Dunkeln und bei gewöhnlicher Temperatur, so trat die Wirkung des Wasserstoffs deutlich hervor.

Eisenoxydsalz wurde Eisenoxydulsalz.

Kaliumeisencyanid wurde Eisencyanür.

Chlorwasser wurde Chlorwasserstoffsäure.

Jodwasser wurde Jodwasserstoffsäure<sup>1)</sup>.

Abgesehen vom Wasserstoff zeigt Palladiumschwamm eine größere Anziehung und Absorption für Alkohol als für Wasser. 30 Grm. Schwamm wurden 51 Stunden lang mit 9,5 Cubikcent. verdünntem Alkohol vom specifischen Gewicht 0,693 in einer verschlossenen Röhre in Berührung gelassen. Von der darüber stehenden Flüssigkeit wurden 3,9 Cubikcent. abgegossen, welche das specifische Gewicht 0,901 hatte, während der vom Palladium zurückgehaltene Theil, nachdem er abdestillirt war, das specifische Gewicht 0,885 ergab, also merklich concentrirt war. Diese chemische Wirkung des Palladiumschwammes hat sich mehr

1) Daß Platinschwarz, welches mit Wasserstoff getränkt ist, letzteren organischen Verbindungen mitzuthellen vermag, ist kürzlich nach Dr. Debus von P. de Wilde beobachtet worden. — *Bulletin de la Société chimique, Mars 1866.*

als einmal bestätigt; Platinschwamm dagegen zeigte keinerlei Andeutung einer ähnlichen trennenden Kraft, ebenso wenig war dieß bei dem durch Reduction des Oxydes mittelst Wasserstoff erhaltenen Eisenschwamm der Fall.

8) Mit dieser chemisch molecularen Wirkung des Palladiums hängt wahrscheinlich das ungleiche Absorptionsvermögen zusammen, welches Palladiumfolie gegen verschiedene Flüssigkeiten zeigt. Würde Palladiumfolie, deren Menge durch 1000 vorgestellt sey, eine Stunde in verschiedene Flüssigkeiten untergetaucht und dann einige Sekunden durch Drücken mit Löschpapier getrocknet, so hielt sie in ihren Poren zurück von

Wasser	1,18 Theile
Alkohol (0,802)	5,5 „
Aether	1,7 „
Aceton (0,794)	0,54 „
Glycerine	4,5 „
Benzol	3,5 „
Süßmandelöl	18,1 „
Castoröl	10,2 „

Die Ueberlegenheit des Alkohols über das Wasser im Durchdringungsvermögen ist mit Sicherheit beobachtet; es scheint hier die Capillarwirkung in die chemische Affinität überzugehen. Auch flüssiger Wasserstoff würde von der Palladiumfolie bedeutend absorbirt und durch die Palladiumporen von andern Gasen (oder Flüssigkeiten) getrennt werden, wie es der Alkohol vom Wasser wird.

*Legirung von 5 Palladium und 4 Silber.* Die Fähigkeit Wasserstoff zu absorbiren dehnt sich auch auf diese Legirung des Palladiums aus. Eine Platte dieser Legirung, etwa 180<sup>mm</sup> lang, 34<sup>mm</sup> breit und 74,3 Gm. schwer, wurde so gebogen, daß sie in ein weites Porcellanrohr hineinging, welches nach Erfordern luftleer gemacht werden konnte. Das Volumen der Palladiumlegirung betrug 6,21 Cubikcent. Die Metallplatte wurde in die Porcellanröhre gebracht, und nachdem Wasserstoff bei dunkler Rothgluth eine Stunde darüber geleitet war, langsam in demselben Gas abgekühlt.

Als das Metall herausgenommen und untersucht wurde, zeigte sich keine sichtbare Veränderung daran. Um das Gas daraus zu erhalten, wurde das Metall in der durch Gasflammen erhitzten Porcellanröhre destillirt, und mit der Sprengel'schen Pumpe wie gewöhnlich verbunden. In 7 Minuten nach dem Anzünden des Gasofens hatten sich 24 Cubikcent. Gas entwickelt, in 10 Minuten später 80,71 Cubikcent. und nach weiteren 75 Minuten 36,75, zusammen 141,46 Cubikcent. Hiervon waren 127,74 Wasserstoff und der Rest Stickstoff, der ohne Zweifel aus der wegen ihrer Gröfse unvollständig entleerten Porcellanröhre herrührte. Die Palladiumlegirung hatte also in Form einer Platte eingeschlossen

20,5 Vol. Wasserstoff, gemessen bei  $18^{\circ},2\text{C.}$  und  $756^{\text{mm}}$  Barom.

Diese Legirung wird durch das Erhitzen krystallinisch und scheint dabei viel von ihrer absorbirenden Kraft zu verlieren.

Aus allem ergibt sich nun, daß geschmiedetes Palladium in der Form von dünner Folie leicht Wasserstoff absorbirt, und zwar mehr als sein 600 faches Volumen bei einer Temperatur unter dem Siedepunkt des Wassers, mehr als sein 500 faches Volumen bei  $245^{\circ}$ , und weniger in höheren Temperaturen, vorausgesetzt, daß das Metall stets von Wasserstoff unter dem Druck der Atmosphäre umgeben ist. Auch bei gewöhnlicher Temperatur wird Wasserstoff, wenn auch weniger constant, reichlich absorbirt. Andererseits giebt das Palladium, wenn es bei oder unter  $100^{\circ}$  und unter dem Atmosphärendruck mit Wasserstoff völlig gesättigt wurde, sein Gas an die atmosphärische Luft oder an ein Vacuum schon bei der ursprünglichen Absorptionstemperatur ab; bei  $200^{\circ}\text{C.}$  tritt das Gas in bedeutender Menge aus.

Es ist wahrscheinlich, daß der Wasserstoff im flüssigen Zustand in das Palladium tritt, sey es nun, daß er ähnlich eingesogen wird wie Aether, Chloroform und dergleichen Lösungsmittel von dem Kautschuckcolloid, oder daß eine gewisse poröse Structur in dem Palladium dazu erforder-

lich ist. Das Metall ist hierbei in einem so hohen Grad porös zu denken, daß es wohl flüssige aber nicht gasige Moleküle aufnimmt. Nun haben die zahlreichen flüssigen Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff sämmtlich fast die nämliche Dichte, welche im Allgemeinen ein wenig unter derjenigen des Wassers liegt. Es ist kein Grund vorhanden anzunehmen, daß die Dichtigkeit des flüssigen Wasserstoffs sich erheblich von der der Hydrocarbonate unterscheide; dann aber muß die auffallende Leichtigkeit des Wasserstoffgases verursachen, daß der flüssige Wasserstoff ein Dampfvolumen giebt, welches in Vergleich mit der vorerwähnten Körperklasse, ja überhaupt mit jeder anderen Substanz, unverhältnißmäßig groß ist. Die Absorption des Wasserstoffs im Palladium würde demnach minder übertrieben hoch erscheinen, wenn man in ihr die Absorption einer höchst flüchtigen Flüssigkeit mit einem ungewöhnlich leichten Dampf, als wenn man die eines Gases darin sieht.

Eine vortreffliche Gelegenheit das Durchdringen des Wasserstoffs durch eine dicke ein Millimeter dicke Palladiumplatte zu beobachten, bot eine Röhre, welche Dr. Matthey aus diesem Metall verfertigt hatte. Angeblich war die Röhre nahe beim Schmelzpunkt des Palladiums geschmiedet; ihre Länge betrug 115<sup>mm</sup>, ihr innerer Durchmesser 12<sup>mm</sup>, die Dicke 1<sup>mm</sup> und die äußere Oberfläche 0,0053 Quadratmeter. Sie war an beiden Enden durch dicke aufgelöthete Platinplatten verschlossen; von denen die eine von einem kleinen Platinrohr durchbohrt war, welches das Innere der Palladiumröhre luftleer zu machen gestattete.

Die geschlossene Palladiumröhre blieb nun bei gewöhnlicher Temperatur, bei 260° und bei einer der dunklen Rothgluth nahen Temperatur luftdicht, wenn atmosphärische Luft außerhalb war. Hierauf wurde das äußere Gas durch Wasserstoff ersetzt, aber die Wände der Palladiumröhre blieben bei niedriger Temperatur noch immer undurchdringlich, auch bei 100° gelangte binnen drei Stunden kein

Wasserstoff in das Innere. Als aber die Temperatur allmählich mittelst eines Oelbades auf  $240^{\circ}$  stieg, fing der Wasserstoff an einzudringen, und zwar in steigender Menge bis  $265^{\circ}$ , wo dann gleichmäßig 8,67 Cubikcent. in 5 Minuten eintraten. Diefs giebt auf das Quadratmeter Oberfläche in der Minute 327 Cubikcent. Durch Steigerung der Temperatur bis dicht an Rothglühhitze erhob sich der Durchgang des Wasserstoffs auf 11,2 Cubikcent. in 5 Minuten oder auf 423 Kubikcent. pro Quadratmeter und Minute.

Als Kohlendgas die äußere Atmosphäre bildete, fing die Durchdringung des Palladiums ungefähr bei derselben Temperatur an, und wurde bei  $270^{\circ}$  beständig, für das Quadratmeter in der Minute 57 Cubikcent. Das durchgegangene Gas hatte keinen Geruch nach Kohlendgas, enthielt keine Spur Kohle und verhielt sich wie absolut reines Wasserstoffgas. Die vollständige Absonderung dieses Gases durch Scheidewände von Platin und Palladium erscheint ganz außerordentlich.

Wahrscheinlich ließe sich mittelst eines hohlen Palladiumcylinders eine quantitative Bestimmung des Wasserstoffs in einem Gasgemisch bewerkstelligen.

Ist das Vermögen die in Rede stehenden Metalle zu durchdringen auf Wasserstoff beschränkt? Es ist kürzlich vom Dr. C. Wetherill nachgewiesen, daß die Anschwellung des Ammoniumamalgams allein von dem Einschluß von Wasserstoffblasen herrührt<sup>1)</sup>; hiernach scheint Wasserstoff eine Anziehung besonderer Art zum Quecksilber zu besitzen. Die leichte Verflüssigung dieses Gases durch die Platinmetalle beweist ebenfalls eine starke gegenseitige Anziehung. Der einzige flüchtige Körper, von welchem beobachtet ist, daß er wie Wasserstoff durch eine Palladiumplatte dringt, ist gewöhnlicher Aether und diefs bei der Temperatur der Luft, wo der Wasserstoff den Durchgang versagt. Das Palladium hatte die Form der Folie. Obgleich dünne Folie von diesem Metall gewöhnlich sichtlich porös ist und die Luft wie ein Sieb durchläßt, so

1) *American Journal of Science*, Vol. XLII, No. 124.

zeigte sich: dennoch, daß eine über Quecksilber stehende Diffusiometeröhre, welche mit einer Scheibe von ausgesuchter Palladiumfolie bedeckt war, ein Luftvolumen von  $40,5^{mm}$  über einer senkrechten Quecksilbersäule von  $155^{mm}$  ohne Depression des Quecksilbers 24 Stunden lang hielt. Die Luft war durch Kalistücke getrocknet, drang aber nicht durch das Palladium. Hierauf wurde trocknes Wasserstoffgas auf die obere Fläche der Palladiumscheibe geleitet, aber auch nach mehreren Stunden war nichts von diesem Gase durchgedrungen. Als aber Baumwolle mit Aether befeuchtet auf die Scheibe gelegt wurde, begann schon nach acht Minuten die in der Röhre eingeschlossene Luft sich auszudehnen und in Verlauf einer Stunde ihre  $40,5$  Volume auf  $90,4$  zu vermehren, wo die Ausdehnung aufhörte; Therm.  $18^{\circ},5$ , Barom.  $758^{mm}$ . Die Volumenzunahme wurde allein von Aetherdämpfen bewirkt, welche eine mit Schwefelsäure getränkte Kugel absorbirte. Warum sich Wasserstoff unfähig zeigte unter diesen Umständen das Palladium zu durchdringen, ist schwer zu sagen; man kann nur vermuthen, daß die Palladiumfolie vorher auf ihrer Oberfläche eine zarte Haut von fremdartiger Substanz condensirt habe, durch welche das Palladium unthätig wurde gegen Wasserstoff, aber nicht gegen Aetherdampf.

Andererseits erscheint das Durchdringungsvermögen des Wasserstoffs in Hinsicht auf seine Liquefaction nicht lediglich auf metallische Schuttwände beschränkt. Es ist Grund zu der Vermuthung vorhanden, daß, wenn Wasserstoff durch eine Graphitplatte diffundirt, ein kleiner Theil desselben als Flüssigkeit durchgeht, ohne eine Gegendiffusion von Luft. Hieraus erklärt sich das constant beobachtete Uebermaß des Diffusionscoefficienten vom Wasserstoffgas, der sich zu  $3,876$ ;  $3,998$  und  $4,067$  <sup>1)</sup> ergab, statt des theoretisch abgeleiteten  $3,8$ , welcher der Dichtigkeit des Gases in Vergleich zur Luft entspricht. Diese Erscheinungen beim Durchgang der Gase deuten auf ein Fortschreiten in dem Grad der Porosität, und es giebt danach

1) *Philosophical Transactions* 1863, p. 404.

1) Poren, durch welche Gase mit Hülfe von Druck oder capillarer Transpiration dringen, wie in trockenem Holz oder vielen Mineralien; 2) Poren, durch welche Gase nicht mittelst Druck, sondern in Folge ihrer eigenen molecularen Diffusionsbewegung gehen, wie im künstlichen Graphit; 3) Poren, durch welche Gase weder durch capillare noch durch eigene Diffusionsbewegung gelangen, sondern nur nachdem sie flüssig geworden sind; derartig sind die Poren verarbeiteter Metalle und die feinsten Poren des Graphits.

#### Osmium-iridium.

Ein Theil kleiner Körner von Osmium-iridium, 2,528 Grm. schwer, wurde dem Wasserstoff in allen Temperaturen von der Rothgluth abwärts ausgesetzt und wie die vorhergehenden Metalle behandelt. Hierauf wurde das Osmium-iridium im Sprengel'schen Vacuum wieder rothglühend gemacht, um Wasserstoffgas auszuziehen, im Fall solches absorbirt seyn sollte. Allein es gingen bei Rothglühhitze in 15 Minuten nur eine oder zwei Gasblasen über, welche für eine Messung zu klein waren. Das Osmium-iridium zeigt demnach kein Absorptionsvermögen für Wasserstoff, ein Resultat, welches mit dem krystallinischen Charakter der Substanz in Einklang ist.

#### Kupfer.

Das Vermögen Gase einzuschließen ist unter den Metallen nicht auf Platin und Palladium eingeschränkt. Die genauen Versuche des Hrn. Dumas, durch welche die Atomgewichte der bedeutendsten Elemente endgültig festgestellt sind, enthalten über die Absorption des Wasserstoffs durch schwammiges aus dem Oxyd reducirtes Kupfer eine Angabe, nach welcher das Gewicht des Metalles dadurch bis auf 3 Theile unter 100000 geändert werden kann<sup>1)</sup>.

1) *Annales de Chimie et de Physique* 3. Sér. Vol. VIII, p. 205. Nach den Beobachtungen des Hrn. Melsens nehmen 240 Grm. Kupfer ungefähr 0,007 Grm. Wasserstoff auf, am meisten, wenn das Kupferoxyd bei niedriger Temperatur durch Wasserstoff reducirt wird. Bei der späteren Oxydation entweicht das Gas nicht plötzlich, sondern allmählich.



1) In der Absicht die bei den vorhergehenden Metallen für die Gasgewinnung befolgte Methode auch hier anzuwenden, wurde soviel Kupferoxyd durch Wasserstoff reducirt, daß nach der Rechnung 50 Grm. metallisches Kupfer erhalten werden mußten. Das reducirte Metall wurde wiederum rothglühend gemacht und dann langsam in einem Strom von trockenem Wasserstoff abgekühlt. Nachdem das Metall einige Minuten der freien Luft war ausgesetzt gewesen, wurde es bei Rothgluth der Wirkung der Sprengel'schen Pumpe unterworfen, wobei es in einer Stunde 3,35 Cubikcent. Gas; in der Kälte gemessen, lieferte, welches reiner Wasserstoff zu seyn schien; die Verpuffung mit Sauerstoff ergab 3,4 Wasserstoff. Nimmt man das specifische Gewicht des Kupfers zu 8,85, so nehmen 50 Grm. des Metalls ein Volumen von 5,65 Cubikcent. ein, und das Resultat ist, daß

1 Vol. reducirter Kupferschwamm 0,6 Vol. Wasserstoff einschließt.

Da Wasserstoff bei 15° ungefähr 12000 mal leichter ist als Kupfer, so wurde 1 Gewichtstheil Gas von 20000 Theilen Metall aufgenommen.

2) Dasselbe Gewicht und Volumen von reinem Kupfer in Drahtform, vollständig gesäubert, wurde bei Rothgluth dem Wasserstoff ausgesetzt und eine Stunde lang ausgepumpt. Es gab 2,6 Cubikcent. Gas, wovon 2 Cubikcent. Wasserstoff waren, und der Rückstand 0,6 hauptsächlich Kohlenoxyd. Es kann hiernach gesagt werden, daß

1 Vol. verarbeitetes Kupfer 0,306 Vol. Wasserstoff einschließt.

Wenn ein Metall, wie verarbeitetes Kupfer, kleine Mengen von Kohlenstoff und Sauerstoff enthalten kann, so ist die Entstehung und Entwicklung von Kohlenoxydgas in der Hitze sehr erklärlich, und das so gebildete Gas wird dann beim Auspumpen den eingeschlossenen Wasserstoff vermehren, wie im letzten Versuch.

## G o l d.

1) Eine Quantität Gold von den weiter unten benutzten Probirröllchen war mittelst Oxalsäure niedergeschlagen; es wog 93,3 Grm. und hatte ein Volumen von 4,83 Cubikcent., wenn man das spec. Gewicht des Metalls zu 19,31 nimmt. Bei Rothglühhitze ohne irgend weitere Behandlung ausgepumpt, gab das reducirte Gold 3,4 Cubikcent. Gas, welches in dem auf die beschriebene Weise reducirten Gold als gewöhnlich vorhanden anzunehmen ist. Es beträgt dies 0,704 vom Volumen des Goldes. Das in dem gefällten Golde eingeschlossene Gas gab bei der Analyse

0,05 Cubikcent. Sauerstoff

1,50 Kohlensäure

1,85 Kohlenoxyd etc.

---

3,40.

2) Von den eigentlichen Probirröllchen aus feinem Gold, von Goldproben vor einigen Monaten erhalten, wurden 93,3 Grm., dem Volumen nach 4,83 Cubikcent., ohne irgend weitere Vorbereitung bei Rothglühhitze ausgepumpt. Das Gold gab in der ersten halben Stunde 9,45 Cubikcent. Gas und in der zweiten halben Stunde 0,8 Cubikcent., zusammen 10,25 Cubikcent., wonach 1 Vol. Gold der Probirröllchen 2,12 Volumen Gas enthielt. Dieses Gas bestand aus

6,70 Cubikcent. Kohlenoxyd

1,50       "       Kohlensäure

1,58       "       Wasserstoff

0,44       "       Stickstoff

0,03       "       Verlust

---

10,25.

Die Röllchen scheinen nicht immer auf Neue so viel Gas aufzunehmen, als sie zuerst in dem Probirtröfen aufnahmen. Es folgt somit, daß das Gewicht eines Goldröllchens ungefähr um 2 Theile von 10000 durch das Gewicht des eingeschlossenen Gases vermehrt wird. Da das Gold in 10000 Theilen auch 7 bis 8 Th. Silber zurückhält, so ergibt sich, daß die absolute Goldmenge in einem

Röllchen um 1 von 1000 geringer ist, als das von der Wage angegebene Gewicht des Röllchens. Es hebt dies die Genauigkeit der gewöhnlichen Goldprobe nicht auf, die ja immer in Vergleich mit Gold von bekannter Zusammensetzung gemacht wird, und daher relativ richtig bleibt.

3) Dasselbe Volumen Goldröllchen, 4,83 Cubikcent., lieferte nach dem Erhitzen in Kohlenoxydgas 1,6 Cubikcent. eingeschlossenes Gas, welches zusammengesetzt war aus

$$\begin{array}{rcl} 1,4 & \text{Cubikcent. Kohlenoxyd} & \\ 0,2 & \text{„ Kohlensäure} & \\ \hline 1,6. & & \end{array}$$

4) Dieselbe Masse Goldröllchen gab nach dem Glühen in Wasserstoff binnen einer Stunde 2,7 Cubikcent. Gas, welches bestand aus

$$\begin{array}{rcl} 2,34 & \text{Cubikcent. Wasserstoff} & \\ 0,36 & \text{„ Stickstoff, usw.} & \\ \hline 2,70. & & \end{array}$$

Das Vermögen dieses Metalles Wasserstoffgas einzuschließen, ist sehr merklich; es enthält hier 0,48 Vol. Wasserstoff. Wurde dasselbe Gold aufgelöst und dann niedergeschlagen, so war es gleichfalls im Stande 0,44 Vol. Wasserstoff aufzunehmen.

5) Dieselbe Röllchenmasse in Kohlensäure erhitzt lieferte darauf in einer Stunde 1,05 Cubikcent. Gas, worin Barytwasser die Gegenwart von 0,78 Cubikcent. Kohlensäure anzeigte.

Die gaserfüllten Röllchen wurden stets einige Zeit der Luft ausgesetzt, bevor das Gas aus ihnen ausgezogen und gemessen wurde, so daß dem frei anhängenden Gas Gelegenheit zum Entweichen gegeben war.

6) Dieselben Röllchen wurden in einem Strom trockener Luft erhitzt und abgekühlt, in gleicher Weise wie das Verfahren in anderen Gasen war. Die eingeschlossene in einer Stunde frei gemachte Luft betrug in zwei verschiedenen Versuchen 1,15 und 0,95 Cubikcent.; das Gas des zweiten Versuchs ergab

0,82 Cubikcent.	Stickstoff	= 86,3
0,08	" Kohlensäure	= 8,4
0,05	" Sauerstoff	= 5,3
<hr/> 0,95		<hr/> 100,0.

Die ganze eingeschlossene Luft macht 0,2 Vol. vom Gold aus, und ist im Wesentlichen Stickstoff. Merkwürdig ist die Indifferenz des Goldes zum Sauerstoff, welche im Gegensatz steht zu dem Vermögen des Silbers dieses Gas einzuschließen.

#### Silber.

1) Feines Silber in Drahtform, 2<sup>mm</sup> im Durchmesser und auf der Oberfläche gehörig gereinigt, wurde zuerst allein in der Porcellanröhre erhitzt, und dann mittelst der Sprengel'schen Röhre auf die gewöhnliche Art luftleer gemacht. Die aus diesem Metall gewonnene Menge an natürlichem Gas war nur gering und schien das Gas fast vollständig in einer Stunde heraus zu seyn. Der Silberdraht wog 108,8 Grm. und hatte ein Volumen von 10,37 Kubikcent., das specifische Gewicht des reinen Silbers zu 10,49 gesetzt. Das ausgezogene Gas betrug:

2,2 Cubikcent.	in 30 Minuten
0,8	" " " "
<hr/> 3,0	" " 1 Stunde

und bestand aus:

2,4 Cubikcent.	Kohlensäure
0,6	" Kohlenoxyd
<hr/> 3,0.	

Silberdraht schloß demnach 0,289 Vol. Gas ein, hauptsächlich Kohlensäure. Es ist jedoch Grund zu der Vermuthung vorhanden, daß das eingeschlossene Gas in Wahrheit Sauerstoff war, welcher in der Entwicklungstemperatur in Kohlensäure verwandelt wurde durch eine Spur Kohle, die sich im feinen Silber befand.

2) Dieselbe Menge Silberdraht wurde nun in Rothglühhitze mit Wasserstoff getränkt und nachher langsam in diesem Gase abgekühlt. Das ausgezogene Gas betrug

2,3 Cubikcent.	in 45 Minuten
0,2       "       "	15       "
<hr/> 2,5	"       " 1 Stunde

und bestand aus:

2,2 Cubikcent.	Wasserstoff
0,3 Stickstoff	usw.
<hr/> 2,5.	

Das feine Silber hatte daher 0,211 Vol. Wasserstoff eingeschlossen. Das Metall nahm dabei ein schönes mattes Ansehen auf der Oberfläche an, und bei wiederholtem Erhitzen wurde es sehr krystallinisch und bröcklich.

3) Dieselbe Menge Silber wurde nun mit Sauerstoff getränkt und von dem eingeschlossenen Gas erhalten

7,5 Cubikcent.	in 30 Minuten
0,3       "       "       "	"       "
<hr/> 7,8	"       " 1 Stunde

Das Gas war zusammengesetzt aus

7,6 Cubikcent.	Sauerstoff
0,2       "       "	Stickstoff usw.
<hr/> 7,8.	

Demnach schloß das Silber 0,745 Vol. Sauerstoff ein. Dieses Gas wurde hier, wie der Wasserstoff im Platin, fortwährend in allen Temperaturen unter dem Anfang der Rothgluth in dem Metall festgehalten; es trübte nicht die glänzende metallische Oberfläche des Silbers, oder gab dem Metall irgend ein an Oxydation erinnerndes Ansehn.

4) Dieselbe Silbermenge wurde in Säure aufgelöst, als Chlorid gefällt, wieder reducirt bei Rothgluthhitze der atmosphärischen Luft ausgesetzt und dann ausgepumpt. Die erhaltene Gasmenge betrug

5,56 Cubikcent.	in 15 Minuten
0,30       "       "       "	"       "
<hr/> 5,86.	

Hiervon waren 5,56 Cubikcent. oder nahe das Ganze Sauerstoffgas; das Silber hatte also 0,545 Vol. Sauerstoff eingeschlossen; es war von Chlorid befreit worden und enthielt keine Spur Kupfer.

Wenn Silber von englischem Feingehalt (d. h. mit 7,5 Proc. Kupfer) bei dunkler Rothgluth der Luft oder dem Sauerstoff ausgesetzt wird, so wird seine Oberfläche in Folge der Oxydation des Kupfers fast schwarz. Silberdraht im schwärzesten Zustand gab unter dem Einfluß von Hitze und Vacuum mehrere Volumen Sauerstoff, und zugleich verschwand viel von dem Oxyd an der Oberfläche. Es schien als ob die Operation das Kupferoxyd der Oberfläche zu reduciren trachtete, indem Sauerstoff frei gemacht und das Kupfer von der Silbermasse absorbiert würde.

5) Eine aus dem Oxyd reducirte Silbersorte in Form von Schwamm, die nicht analysirt war, aber als rein angesehen wurde, schloß in mehreren einander folgenden Versuchen 6,15; 8,05 und 7,47 Vol. Sauerstoff ein, ohne dadurch irgend eine sichtliche Trübung der Oberfläche zu erhalten. Könnte wohl die Anziehung oder Affinität des Silbers zum Sauerstoff, welche das reine Metall befähigt dieses Gas einzuschließen, durch die Gegenwart nur einer Spur positiven Metalls wie Kupfer erhöht werden?

6) Dieselbe Art gefrittetes Silber schloß in mehreren Versuchen ein

0,907	Vol. Wasserstoff
0,938	»
0,486	» Kohlensäure
0,545	»
0,156	» Kohlenoxyd.

Es werden also Wasserstoff und Kohlensäure sowohl wie Sauerstoff von diesem Silber in größerer Menge aufgenommen als von der vorhergehenden Art dieses Metalles.

7) Von reinem, sehr dünnem Blattsilber, wurden 500 Blätter, welche 12,5 Grm. wogen, der Luft bei Rothglühhitze ausgesetzt und nachher bei derselben Temperatur ausgepumpt, 1 Vol. Silber gab 1,37 Vol. Sauerstoff, 0,20 Vol. Stickstoff und 0,04 Vol. Kohlensäure ab.

Hiernach scheint Silber eine ähnliche Beziehung zum Sauerstoff zu haben, wie Platin, Palladium und Eisen zu Wasserstoff zeigten. Die Fähigkeit des Silbers und der Blei-

glatte im geschmolzenen Zustand Sauerstoffgas zu absorbiren und dasselbe beim Festwerden wieder entweichen zu lassen, lässt sich in Verbindung bringen mit dem beobachteten Vermögen des Colloïdmetalls, dieselben Gase, wenn auch in geringerem Maasse zu absorbiren, sobald es durch Hitze erweicht ist.

#### Eisen.

Die Durchdringung des Eisens von Wasserstoff ist von den Hrn. Deville und Troost ebenso klar nachgewiesen wie die des Platins. Eine dünne Röhre von Gussstahl, 3 oder 4<sup>mm</sup> dick und mit Wasserstoff gefüllt, wurde in eine weitere Porcellanröhre gebracht, und in den ringförmigen Zwischenraum Luft oder Stickgas geleitet. Ungeachtet der Abwesenheit aller sichtbaren Poren im Stahl fand der Wasserstoff seinen Weg durch die Substanz des Metalls, und entwich in den ringförmigen Raum, sobald das Röhrensystem der Rothgluth ausgesetzt war. Im Innern der Eisenröhre entstand nahezu, wenn nicht vollständig, ein Vacuum<sup>1)</sup>. Bei einer Abänderung des Versuchs erschien in der Eisenröhre aus einer unbekannten Quelle Kohlenoxydgas, besonders wenn die Temperatur sehr hoch war<sup>2)</sup>.

Verarbeitetes Eisen in Form von dünnem Draht (No. 23), etwa 0,4<sup>mm</sup> im Durchmesser, wurde zunächst sorgfältig mit kaustischem Kali und Wasser gereinigt, und dann in der Porcellanröhre allein erhitzt und ausgepumpt, um alles natürliche Gas zu entfernen.

1) 46 Grm. von dem erwähnten Eisendraht mit einem Volumen von 5,9 Cubikcentim., das specifische Gewicht des Metalls zu 7,8 genommen, wurden in dem offenen Verbrennungsofen erhitzt; bei der Rothgluth kam reichlich Gas:

1) In 15 Minuten 15,6 Cubikcent., enthaltend 3,5 Cubikcent. Kohlensäure oder 22,4 Proc.

2) In 15 Minuten 7,17 Cubikcent., worin 0,52 Cubik-

1) *Comptes rendus T. LVII, p. 965, (1863).*

2) *Ibid. T. LIX, p. 102, (1864),*

cent. oder 7,2 Proc. Kohlensäure. Das Gas dieser und der folgenden Beobachtungsperioden brannte mit blauer Flamme und war hauptsächlich Kohlenoxyd.

3) In 30 Minuten 10,4 Cubikcent., wovon 6,86 Cubikcent. Kohlenoxyd waren.

4) In 30 Minuten 8,16 Cubikcent., worin 0,12 oder 1,4 Proc. Kohlensäure.

5) In 30 Minuten 5,52 Cubikcent., worin 0,03, d. i. 0,5 Proc. Kohlensäure.

Es haben somit 46 Grm. verarbeitetes Eisen in zwei Stunden 46,85 Cubikcent. Gas, gemessen bei ungefähr  $15^{\circ}$  C., abgegeben, oder 1 Volumen Eisen hat 7,94 Vol. Gas verloren, wovon etwa zwei Drittel Kohlenoxyd war, und das Metall schien noch nicht ganz erschöpft zu seyn. Eisen ist ein Metall, welches nicht unwahrscheinlich kleine Mengen Kohlenstoff und Sauerstoff chemisch gebunden enthält, und das ausgezogene Gas dürfte theilweise aus der gegenseitigen Reaction dieser Elemente aufeinander entstanden seyn.

2) In einem andern ähnlichen Versuch mit 32 Grm. reinen Eisendraht (No. 21), Vol. 4,1 Cubikcent. wurde das Eisen in einer kleinen Glasröhre erhitzt, um den Gedanken einer möglichen Durchdringbarkeit des Porcellans auszuschließen. Das Eisen gab das Gas ziemlich gleichmäßig ab, und es wurden in einer Stunde 29,8 Cubikcent. erhalten, wovon 4,44 Cubikcent. Kohlensäure und der Rest meist Kohlenoxyd mit Wasserstoff und einer Spur Kohlenwasserstoff war. In diesem Fall lieferte der Eisendraht 7,27 Vol. Gas.

3), Bei einem dritten Versuch mit dünnem Eisendraht (No. 23) wurde die Ausziehung des natürlichen Gases in der Rothgluth bis zu einem noch höheren Grade getrieben. Das Gewicht des Eisens betrug 39 Grm. und sein Volumen 5 Cubikcent. In der ersten und zweiten Stunde hatten sich 45 Cubikcent. angesammelt; in der dritten 10,85; in der vierten und fünften 5,65; in der sechsten 0,9, und in der siebenten Stunde 0,7 Cubikcent. Das Eisen schien



nun fast erschöpft, nachdem 63,1 Cubikcent. oder 12,55 Volumen Gas ausgezogen waren.

Es ist klar, daß bei Versuchen über Durchgang oder Absorption der Gase das Eisen nicht mit Sicherheit behandelt werden kann, bis diese Gase, seyen sie nun erst erzeugt oder schon vorhanden, zuvor aus dem Metall entfernt sind. Das bei den Röhrenversuchen des Hrn. Deville beobachtete Kohlenoxydgas dürfte aus dieser Quelle abzuleiten seyn <sup>1)</sup>.

4) Um die Absorption des Wasserstoffs zu ermitteln wurde die Eisendrahtmasse des letzten Versuchs rothglühend gemacht und allmählich in diesem Gas abgekühlt; hierauf wurde das Gas wie gewöhnlich der freien Luft ausgesetzt, um es von lose anhängendem Wasserstoff zu befreien. Nachdem es nun wieder in dunkler Rothgluth mit der Sprengel'schen Pumpe behandelt wurde, lieferte es in einer Stunde 2,5 Cubikcent., und zwar den größten Theil davon schon in den ersten zehn Minuten; dasselbe bestand aus

2,3	Cubikcent.	Wasserstoff
0,2	•	Kohlenoxyd usw.
<hr/>		
2,5.		

Hiernach vermag das Eisen 0,46 Volumen Wasserstoff einzuschließen. Der Draht wurde dabei weiß, wie galvanisirtes Eisen. Ein zweiter Versuch bestätigte dies, da ein dickerer Draht 0,42 Vol. Wasserstoff enthielt.

5) Dieselbe Eisensorte wurde nun mit Kohlenoxydgas auf die nämliche Art getränkt wie zuvor mit Wasserstoff, und ebenfalls der freien Luft ausgesetzt. Der Eisendraht blieb weich, zeigte sich unfähig hart zu werden, wenn er rothglühend plötzlich abgekühlt wurde, und war im Ansehen und in der Löslichkeit in Säuren nicht verändert. Das mit dem Luftsauger ausgezogene Gas betrug

1) Die Gase, welche aus geschmolzenem Gusseisen entweichen, sind von Hrn. L. Cailletet untersucht worden. Sie enthalten 49 bis 58 Proc. Kohlenoxyd, 34 bis 39 Wasserstoff und 8 bis 12 Proc. Stickstoff. — *Comptes rendus T. LXI, p. 850. (1865).*

9,45 Cubikcent. in 13 Minuten

2,43       "       "       5       "

8,05       "       "       42       "

3,15       "       "       60       "

---

23,08 Cubikcent. in 2 Stunden

Von diesem Gas waren 20,76 Cubikcent. Kohlenoxyd. Reines Eisen ist also fähig in Rothglühhitze 4,15 Volumen Kohlenoxyd aufzunehmen und nach der Abkühlung zu behalten. Diese Thatsache wurde durch verschiedene andere Versuche bestätigt. Es erklärt sich hieraus, wenn auch nicht vollständig, die große Menge Kohlenoxydgas, die unter den natürlichen Gasen des Eisens in den Versuchen 1, 2 und 3 wahrgenommen wurde. Wie die Eigenschaften des Eisens durch die Gegenwart einer Substanz geändert werden, die ohne jeden metallischen Charakter auf einem so seltsamen Wege eingeschlossen wird, und unter dem Einfluß der Hitze zu jeder Zeit mit der elastischen Spannung eines Gases wieder herstellbar ist, bleibt ein Gegenstand, den die Metallurgen der Untersuchung würdig finden mögen.

Die Beziehung des metallischen Eisens zum Kohlenoxydgas sind überhaupt sehr eigenthümlich, und können nicht verfehlen einen Einfluß auf den wichtigen Vorgang der Stahlbildung zu üben. Die Wirkung des Kohlenoxydgases bei dem gewöhnlichen Cementationsproceß des Eisens mit Holzkohlen, die schon lange sorgfältige Beobachter erkannten, muß jetzt nach der neuen schönen Untersuchung des Hrn. Margueritte<sup>1)</sup> als außer allem Zweifel gestellt erachtet werden. Bisher wurde angenommen, daß die zersetzende Wirkung des Eisens auf Kohlenoxyd nur an der äußeren Oberfläche des Metalles stattfindet. Ein Oberflächentheilchen des Eisens soll die Hälfte des Kohlenstoffs aufnehmen, die zu einem Aequivalent Kohlenoxyd ( $C_2O_2$ ) gehört, während die zurückbleibenden Elemente als Kohlensäure ( $CO_2$ ) in die Luft hinein diffundiren, um von den nahen Kohlen wieder Kohlenstoff aufzunehmen und sich

1) *Annales de Chimie* 4. Ser. T. VI, 1865.

so befähigen die erste Wirkung zu wiederholen. Es ist jetzt ersichtlich, daß dieser Proceß nicht auf die Oberfläche der Eisenstange beschränkt zu seyn braucht, sondern in Folge der vorangegangenen Durchdringung mit Kohlenoxyd durch die ganze Substanz des Metalles vor sich gehen kann. Die directe Berührung und Einwirkung des Kohlenstoffs (sowohl des Diamanten wie der Holzkohle) auf Eisen gestattet Gufseisen aber nicht Stahl zu erzeugen. Die Diffusionswirkung des Kohlenoxyds scheint eigentlich das Mittel zu seyn den Kohlenstoff durch die ganze Eisenmasse zu verbreiten, und das Blasige der Stange bekundet die nothwendige Erzeugung und Entwicklung von Kohlensäure, die aus der Zersetzung des Kohlenoxyds im Innern der Stange herrührt.

Aus der Untersuchung selbst ergibt sich, weshalb die Stahlbildung durch oft wiederholten Wechsel der Temperatur nicht gefördert wird. Die niedrigste Rothgluth oder selbst eine noch tiefere Temperatur zeigt sich der Absorption des Kohlenoxyds durch Eisen oder der Sättigung des Metalles mit diesem Gas am günstigsten; dagegen ist eine weit höhere Temperatur erforderlich um das Metall zu befähigen Kohlenoxyd zu zersetzen, den Kohlenstoff sich anzueignen und Stahl zu werden. Der Einfluß einer hohen Temperatur ist von Hrn. Margueritte sehr klar gemacht. Es scheint danach als müsse der Proceß der Stahlbildung in zwei bestimmte Vorgänge, die bei verschiedenen Temperaturen erfolgen, getheilt werden; durch den ersten gelangt das Kohlenoxydgas in das Eisen, durch den zweiten wird das eingedrungene Kohlenoxydgas zersetzt. Ist das Kohlenoxydgas einmal fest vom Eisen eingeschlossen, so kann das Metall abgekühlt, an der Luft aufbewahrt werden und das zweite Erhitzen auf lange Zeit hinausgeschoben werden. Solche Temperaturwechsel kommen wahrscheinlich durch Zufall bei dem gewöhnlichen langen Cämentationsproceß vor; sie könnten aber mit Vortheil zweckmäßig geregelt und dadurch die Dauer des Processes abgekürzt werden.

Antimon wurde als ein höchst krystallinisches Metall sowohl über wie unter dem Schmelzpunkt des Metalls dem Wasserstoff ausgesetzt, und nachher in üblicher Art ausgepumpt, doch kein Wasserstoff dabei erhalten.

---

**VI. Inductionsströme beim Tordiren von Eisendrahten, durch welche ein galvanischer Strom geleitet wird; von G. Wiedemann.**

---

Die durch die Torsion bewirkten Drehungen der Molecularmagnete in Magnetstäben können zum Auftreten von Inductionsströmen Veranlassung geben, welche die Stäbe in der Richtung ihrer Axe durchfließen oder auch in einer Drahtspirale verlaufen, in deren Axe die Stäbe befestigt sind. Diese beiden Erscheinungen sind von Wertheim und Matteucci benutzt worden, um die Aenderungen des temporären und permanenten magnetischen Momentes von Eisen- und Stahlstäben bei der Torsion zu bestimmen, welche sich indess genauer und vollständiger durch directe Messung des Magnetismus der Stäbe mittelst der Ablenkung eines vor ihnen aufgehängten magnetisirten Stahlspiegels verfolgen lassen.

In gleicher Weise entstehen auch Inductionsströme, wenn ein Eisendraht tordirt wird, durch welchen ein galvanischer Strom geleitet wird oder geleitet worden ist. Ich erlaube mir, als Nachtrag zu meinen früheren Versuchen über ähnliche Gegenstände, einige in dieser Richtung angestellte Experimente mitzutheilen.

I. Zwischen einer auf einem Brett befestigten Klemme von Messing und einer zweiten, mit einem Theilkreis versehenen messingenen Klemme, welche in einem, auf das Brett aufgeschraubten messingenen Lager sich drehen konnte, war ein wohl ausgeglühter Eisendraht von 1,3<sup>mm</sup> Durch-

esser und 400<sup>m</sup> Länge ausgespannt. (Vgl. die Beschreibung des Torsionsapparates Pogg. Ann. Bd. CXVII, S. 203): Der Draht war mit einer Spirale von Kupferdraht umgeben, deren Enden mit dem etwa 3<sup>m</sup> von dem Torsionsapparat entfernten Multiplicator eines Siegelgalvanometers verbunden waren. Es wurde nun ein galvanischer Strom von einem Bunsen'schen Element durch den Eisendraht geleitet und derselbe durch Drehen der drehbaren Klemme tordirt. Die Ablenkung des Spiegels des Galvanometers zeigte dabei die Bildung eines Inductionsstromes an. Nach dem Auftreten desselben stellte sich der Spiegel in seine frühere Ruhelage ein, zum Beweise, daß die Ablenkung desselben nicht durch die Magnetisirung des tordirten Eisendrahtes direct hervorgerufen seyn konnte.

Durchfließet der durch den Eisendraht geleitete Strom denselben in der Richtung von der drehbaren zur festen Klemme («von vorn nach hinten»), so hat der bei der Torsion des Drahtes erzeugte Inductionsstrom in den Windungen der Spirale die gleiche Richtung, wie die ist, in welcher die Drehung der drehbaren Klemme, also die Torsion des Drahtes erfolgt ist, gleichviel ob dieselbe in dem einen oder anderen Sinne stattgefunden hat. Beim Detordiren des Drahtes zeigt sich dann ein entgegengesetzt gerichteter Inductionsstrom. Wird die Richtung des durch den Draht hindurchgeleiteten Stromes umgekehrt, so wechselt damit auch die Richtung der durch die Torsion und Detorsion desselben erzeugten Inductionsströme.

Auch wenn nach dem Oeffnen des hindurchgeleiteten Stromes der Draht tordirt und detordirt wird, treten in der umgebenden Spirale Inductionsströme auf, welche die gleiche Richtung haben, wie die Inductionsströme beim Tordiren des Drahtes während des Hindurchleitens des Stromes.

Durch die Annahme drehbarer Molecularmagnete lassen sich diese Phänomene genügend erklären. Wird durch den Draht ein Strom z. B. von der drehbaren zur festen Klemme geleitet, so stellen sich die Molecularmagnete so, daß sie für einen durch die Axe des Drahtes mit dem

Strom fortschwimmenden Beobachter ihre Nordpole nach links wenden, und beharren auch noch nach dem Aufhören des Stromes in dieser Lage. Wird nun der Draht so tordirt, daß z. B. für einen vor der drehbaren Klemme stehenden Beobachter dieselbe in der Richtung der Drehung der Uhrzeiger gedreht wird, so werden hierbei nach den früheren Beobachtungen die Molecularmagnete ihre Südpole dem hinteren Ende des Drahtes an der festen Klemme zuwenden, woselbst also der Draht einen Südpol erhält. In der Inductionsspirale muß demnach ein Inductionsstrom entstehen, der dem Draht eine entgegengesetzte Polarität ertheilen würde, also um den Draht in derselben Richtung fließen müßte, in der die Drehung der drehbaren Klemme erfolgt ist. — Bei der Detorsion kehren die Molecularmagnete in ihre frühere Lage zurück, und es muß ein entgegengesetzt gerichteter Inductionsstrom auftreten, der sie für sich durch seine elektromagnetische Wirkung daran hindern würde. Bei Umkehrung der Richtung des durch den Draht geleiteten Stromes oder der Torsion muß sich entsprechend auch die Richtung der Inductionsströme umkehren.

2. Es wurde ferner ein ausgeglühter Eisendraht wie vorhin in den Torsionsapparat eingeschraubt und durch denselben ein galvanischer Strom geleitet. Nach dem Oeffnen des letzteren wurde die feste und die drehbare Klemme, zwischen denen der Draht ausgespannt war, mit dem Multiplicator des Spiegelgalvanometers verbunden. Wurde jetzt der Draht in dem einen oder anderen Sinne tordirt, so zeigte die Ablenkung des Magnetspiegels wiederum das Auftreten von Inductionsströmen an. Die Richtung dieser Ströme ist stets die gleiche, wie die Richtung des vorher durch den Draht hindurchgeleiteten Stromes, mag nun die Torsion in dem einen oder anderen Sinne erfolgen. Es tritt also gewissermaßen der Strom, welcher durch den Draht geleitet worden war, beim Tordiren desselben wieder hervor. Wurde sodann der Draht detordirt, so zeigte

h ein neuer Inductionsstrom von entgegengesetzter Richtung.

Auch die Bildung dieser Inductionsströme ist ohne Schwierigkeit abzuleiten. Durch den Strom, welcher durch den sendraht hindurch geleitet wird, werden seine Molecularmagnete transversal, mit ihren Axen senkrecht gegen die Achse des Drahtes gestellt. Wird nun der Draht tordirt, so werden die Molecularmagnete auf die eine oder andere Seite aus ihrer transversalen Lage abgelenkt, und dabei muß ein Inductionsstrom entstehen, der für sich dieselben wieder in jene Lage zurückführen würde, d. h. der die gleiche Richtung hat, wie der vorhin durch den Draht hindurch geleitete Strom. — Da beim Detordiren die Molecularmagnete mehr oder weniger vollständig in ihre transversale Lage zurückkehren, so muß der dabei sich bildende Inductionsstrom eine solche Richtung haben, daß er dieser Bewegung entgegenwirkt, er muß also dem durch den Draht hindurchgeleiteten Strom entgegengerichtet seyn.

Carlsruhe d. 20. Nov. 1866.

## VII. *Notiz über die Mineralvarietäten und allotropen Modificationen;* *von Dr. Albrecht Schrauf.*

(Aus den Sitzb. der Wien. Akad. Octob.-Heft Jahrg. 1866;  
 vom Hrn. Verf. mitgetheilt.)

Es ist schon seit längerer Zeit bekannt, daß die Topase der verschiedenen Fundorte verschiedene Axenwinkel und Brechungsexponenten besitzen, und eben dieser Fall zeigte sich durch die Untersuchungen von Des Cloizeaux und mir am Beryll, Apatit und mehreren anderen Mineral-species.

Der Grund dieser Erscheinung ist meines Wissens nirgends angegeben noch gesucht worden; anfangs glaubte

ich denselben in einer bedeutend variablen chemischen Zusammensetzung suchen zu müssen, allein sowohl ein sorgsames Eingehen auf die chemischen Verhältnisse, als auch die Bestimmung der fehlenden Daten für die Dichtigkeit läßt den Grund in der Abhängigkeit der optischen Constanten von der Dichte erkennen.

Es variiren wohl die Brechungsexponenten, allein die Constanz des Refractions- und Dispersionsvermögens bewährt sich auch hier.

Bereits in einer früheren Abhandlung habe ich die Formel

$$\mu^2 = 1 + ZGD \frac{v^2}{\lambda^2} X.$$

angenommen. Aus den letzten Versuchen von Tyndall kann — wie ich an einem andern Orte ausführlich begründen werde — geschlossen werden, daß sich sowohl die Intensität als auch die verzögernde Kraft als eine Function von der Wellenlänge betrachten lassen. Führt man sowohl die Erwägungen als auch die Begriffe und Zeichen von Refractions- und Dispersionsvermögen in der obigen Formel ein, so erhält man schließlich die Gleichung

$$\mu^2 = 1 + D \left[ M + \left( \frac{N}{\lambda} \right)^2 \right] = \Re^2 + \frac{\mathfrak{D}^2}{\lambda^2}$$

in welcher  $ZG$  den Charakter einer Constanten an sich trägt und vernachlässigt ward. Die Formel selbst mag vorderhand als eine empirische angesehen werden.

Um jedoch eine Berechnung vornehmen zu können, sind für Krystalle einige Vorbestimmungen nöthig. Man besitzt nämlich für die Krystalle bloß die Angabe einer mittleren Dichte, wie sie aus den Volumbestimmungen folgt und von drei Brechungsexponenten.

Um beide Daten homogen zu machen, kann man entweder aus den Brechungsexponenten die Dichte nach den drei Axenrichtungen die sogenannte »axiale Dichte«, oder aus den drei Exponenten einen »mittleren« Werth derselben, entsprechend der mittleren bekannten Dichte, zu berechnen versuchen.



Um die Anwendbarkeit der obigen Formel selbst zu prüfen, kann man beispielsweise für Topas aus den bekannten Daten — mittlere Dichte und den drei Brechungsponenten — vorerst einen mittleren Werth des Refraktionsvermögens und hieraus die drei Werthe der axialen Dichte berechnen. Geht man mit letzterem in die drei Dispersionscoëfficienten ein, so müssen die erhaltenen drei Werthe des Dispersionsvermögens ident seyn.

Die Zahlen lauten:

Topas.

$$\alpha_s = 1,61791 \quad \alpha_H = 1,63506 \quad \sqrt{(1 + D_\alpha M)} = 1,60937$$

$$\beta_s = 1,61079 \quad \beta_H = 1,62745 \quad \sqrt{(1 + D_\beta M)} = 1,60238$$

$$\gamma_s = 1,60440 \quad \gamma_H = 1,62539 \quad \sqrt{(1 + D_\gamma M)} = 1,60031$$

$$D = 3,50 \quad \text{ber. } M = 0,0005812 \quad D_\alpha = 3,5397$$

$$D_\beta = 3,4876$$

$$D_\gamma = 3,4717$$

Mittelst dieser axialen Dichte berechnen sich aus den Dispersionscoëfficienten die Werthe von  $N^2$

$$D_\alpha N^2 = 0,01329 \quad D_\alpha = 3,5397 \quad N^2_\alpha = 0,0048542$$

$$D_\beta N^2 = 0,01303 \quad D_\beta = 3,4876 \quad N^2_\beta = 0,0048302$$

$$D_\gamma N^2 = 0,01300 \quad D_\gamma = 3,4717 \quad N^2_\gamma = 0,0048398$$

welche unter sich vollkommen übereinstimmen.

Da die Formel, also genügt, um die optischen Erscheinungen zu umfassen, kann dieselbe auch bei den Mineralvarietäten angewendet werden.

Die optischen Beobachtungen an nachfolgenden Mineralvarietäten sind von Rudberg, Heusser, Des Cloiseaux und von mir. Die Volumsbestimmungen sind an von mir optisch untersuchten Prismen von mir selbst, an zahlreichem übrigen Materiale, um große Genauigkeit zu erreichen, von meinem Freunde und ehemaligen Hörer Hrn. Brezina bestimmt worden.

Topas. Die Messungen Rudberg's beziehen sich auf brasilianischen Topas, die von Heusser auf Schneckensteiner Vorkommnisse; wegen der Mangelhaftigkeit der letzteren ist nur  $\mu\rho$  zu benutzen. Da von den erwähnten

Autoren keine Angaben über die Dichte der Originalstücke vorliegen, ist von vornherein eine strenge Uebereinstimmung nicht zu erwarten. Die angeführten Zahlen stimmen jedoch ganz gut mit den Mittelwerthen größerer Reihen von Messungen.

Br. T.  $D = 3,5332$   $\alpha = 1,62408$   $\beta = 1,61668$   $\gamma = 1,61452$

Sn. T.  $= 3,5582$   $= 1,62898$   $= 1,61965$   $= 1,61800$

Br. T.  $M_\alpha = 0,0006014$   $M_\beta = 0,0005905$   $M_\gamma = 0,0005879$

Sn. T.  $= 0,0006008$   $= 0,0005898$   $= 0,0005878$

Br. T. ber. mittl.  $\mu = 1,61905$  ber. mittl.  $M = 0,0005933$

Sn. T.  $= 1,62221$   $= 0,0005928$

*Apatit.* An Exemplaren von Zillerthal (Z) beobachtete Heusser, an solchen von Jumilla (J), ich die Brechungsexponenten.

J  $D = 3,221$   $\omega = 1,63896$   $\varepsilon = 1,63448$

Z  $= 3,240$   $= 1,64607$   $= 1,64172$

J  $M_\alpha = 0,0006769$   $M_\beta = 0,0006710$  ger. mitt.  $M = 0,0006749$

Z  $= 0,0006821$   $= 0,0006769$   $= 0,0006803$

*Beryll.* Für diese Species sind im Nachfolgenden meine Beobachtungen zu Grunde gelegt, welche, da sie  $\mu_\alpha$  und  $\mu_\beta$  geben, über die Dispersion ein annäherndes Urtheil und durch die Elimination der Berechnung des bloßen Refractionscoëfficienten  $\Re = \sqrt{1 + DM}$  gestatten.

Bedeutet N das Vorkommen von Nertschinsk, E von Elba, Gr von Grao Mögor, Sm von Smaragd aus Peru, so ist

	$D$		$\varepsilon$	$\omega$	ger. mitt. $\Re$	ger. mitt. $M$
N.	2,6843	{	1,56165	1,56630	1,5536	0,0006869
			1,58393	1,58818		
E.	2,6952	{	1,56450	1,57028	1,5597	0,0006879
			1,58261	1,58884		
Gr.	2,7255	{	1,57148	1,57762	1,5631	0,0006891
			1,59542	1,60321		

Man kann aber auch die Messungen von Des Cloizeaux benutzen, wodurch sich folgende Zusammenstellung ergibt. Die Zahlen beziehen sich auf  $\mu_{\gamma\gamma'}$

N.	$D=2,6842$	$n_{\gamma_e}=1,5696$	$\omega_{\gamma_e}=1,5742$	br. mitt. $\mu=1,57274$
E.	$=2,6952$	$=1,5715$	$=1,5771$	$=1,57523$
Gr.	$=2,7255$	$=1,5796$	$=1,5768$	$=1,58447$
Sm.	$=2,6986$	$=1,5780$	$=1,5841$	$=1,57884$

N.	$M_s=0,0007050$	$M_w=0,0007120$	ber. mitt. $M=0,0007097$
E.	$=0,0007050$	$=0,0007134$	$=0,0007106$
G.	$=0,0007092$	$=0,0007201$	$=0,0007164$
Sm.	$=0,0007139$	$=0,0007615$	$=0,0007456$

*Dichroit.* Schliesslich lassen sich die Beobachtungen von Des Cloizeaux und mir am Dichroit von C, Ceylon, und O, Orijarfvi, benutzen.

$$\text{C } D=2,5748 \quad \alpha_e=1,543 \quad \beta_e=1,542 \quad \gamma_e=1,537$$

$$\text{ber. mitt. } \mu=1,54069$$

$$\text{O } D=2,5824 \quad \alpha_e=1,541 \quad \beta_e=1,537 \quad \gamma_e=1,533$$

$$\text{ber. mitt. } \mu=1,53730$$

$$\text{C } M_s=0,0006934 \quad M_\beta=0,0006902 \quad M_\gamma=0,0006840$$

$$\text{ber. mitt. } M=0,0006898$$

$$\text{O } M_\alpha=0,0006867 \quad M_\beta=0,0006838 \quad M_\gamma=0,0006770$$

$$\text{ber. mitt. } M=0,0006825$$

Vergleicht man die in den vorhergehenden Beispielen berechneten Brechungsvermögen für die angeführten Mineralvarietäten, so ist die Uebereinstimmung durchgehends eine sehr nahe, so dass man — vielleicht mit Ausnahme von Smaragd — an die Identität der Materie zu glauben gezwungen ist. Es zeigen alle diese angeführten Beispiele deutlich, dass die Varietäten der optischen Eigenschaften der verschiedenen Mineralvorkommnisse nur Folge der verschiedenen Dichte ist.

Im Mineralreiche treten aber noch *Allotropien* wie die des kohlen sauren Kalkes, die der Titansäure auf, welche glücklicherweise optisch bestimmt, sich berechnen lassen, und dadurch sowohl für die Theorie der Allotropien, auch für die hierselbst verfolgten Zwecke von Wichtigkeit sind.

Da jeder chemischen Verbindung eine besondere Krystallgestalt entsprechen soll, so sind diese Allotropien wahrhafte Ausnahmen und es stellt sich die Frage ein: ob, trotz

chemischer Identität, nicht eine atomistische Aenderung des Stoffes — genügend, auch das Licht zu afficiren <sup>1)</sup> — die krystallographische Ausbildung verursacht habe.

Wäre hingegen die Substanz bezüglich ihrer Atomistik ident geblieben, und nur etwa im multiplen Aequivalentsverhältnisse aufgetreten, dann muß die obige Formel auf sie anwendbar und die für mittlere Werthe der Brechungsexponenten berechneten Brechungs- und Dispersionsvermögen  $M$  und  $N$  gleich seyn.

*Aragonit, Calcit.*

$$\begin{array}{llll} \text{C. } D = 2,73 & \omega_s = 1,65308 & — & \varepsilon_s = 1,48391 \\ & \omega_n = 1,68330 & — & \varepsilon_n = 1,49780 \\ \text{A. } D = 2,94 & \alpha_s = 1,68061 & \beta_s = 1,67631 & \gamma_s = 1,52749 \\ & \alpha_n = 1,71011 & \beta_n = 1,70509 & \gamma_n = 1,54226 \end{array}$$

Aus diesen Zahlen folgen nachstehende berechnete mittlere Werthe zur Vergleichung:

$$\begin{array}{ll} \text{C. } \sqrt{1 + DM} = 1,5801 & M = 0,0007185 \\ & DN^2 = 0,001931 \quad N^2 = 0,00904 \\ \text{A. } \sqrt{1 + DM} = 1,6178 & M = 0,0007115 \\ & DN^2 = 0,001928 \quad N^2 = 0,00845 \end{array}$$

Außer dieser Gruppe Aragonit und Calcit existirt in schönen Krystallen auch die trimorphe Gruppe der Titansäure: Anatas, Brookit und Rutil. Wohl ist Brookit nicht bestimmt, allein für Anatas habe ich, für Rutil Pfaff (Pogg. Ann. 127) die Brechungsexponenten bestimmt.

Berechnet man aus diesen Angaben die mittleren Werthe, so zeigt sich das Refraktionsvermögen beider Minerale gleich

*Anatas, Rutil.*

$$\begin{array}{llll} \text{A. } D = 3,95 & \omega = 2,511 & \varepsilon = 2,475 \\ \text{R. } & = 4,20 & = 2,516 & = 2,650 \\ \text{A. ber. mitt. } \mu = 2,499 & \text{ber. mitt. } M = 0,0017167 \\ \text{R. } & = 2,560 & & = 0,0017098 \end{array}$$

1.) Vergl. meine demnächst erscheinenden *Optischen Studien*.

Aus den bisherigen Untersuchungen folgte aber, daß durch das Brechungsvermögen die verzögernde Kraft der Materie dargestellt wird, daß somit von der Gleichheit der Function *M* (in Verbindung mit den chemischen Merkmalen) auf die absolute Identität der Materie, auch bezüglich Moleculargruppierung geschlossen werden darf.

Wendet man dies auf die Theorie der allotropen Stoffe an, so muß man noch vorausschicken, daß, analog wie jeder chemischen Verbindung, nur *eine* Krystallform angehört, auch jeder Stoff *eine* specielle, nur ihm angehörende, und denselben charakterisirende moleculare Formel besitzt<sup>1)</sup>.

Da sich also für die obigen *allotropen* Gruppen identes Refraktionsvermögen, d. i. Einwirkung der Materie auf das Licht, zeigt, so kann man mit Gewißheit voraussetzen, daß die Ursache dieser *Allotropien* nicht in einer *atomistischen* Aenderung der Materie, sondern nur in dem Auftreten verschiedener *Aequivalente derselben identen Materie* zu suchen ist.

Für die Zwecke der Mineralogie lassen diese Untersuchungen noch außerdem erkennen, daß diese Mineralspecies, welchen noch manche, hier nicht erwähnte, namentlich aber Glimmer, beizuzählen sind, trotz einiger durch die Individualität des Fundorts hervorgebrachter Verschiedenheiten, nicht auf Grund optischer Variationen in Unterabtheilungen zerfällt werden dürfen, indem die stattfindenden Aenderungen, wenn auch scheinbar regellos, doch nur Ausfluß eines bekannten Gesetzes sind.

Das Vorkommen von Allotropien beschränkt sich aber nicht auf die unorganische Natur, sondern wenn auch un-

1) Jede chemische Verbindung wird bestimmt durch *einen* bestimmten physikalischen Charakter, *eine* Krystallgestalt, durch *eine* chemische Formel.

Man könnte Isomorphie und Polymerie in eine Reihe stellen, und sich isomorphe Körper als variable Multipla *einer* Grundgestalt denken. Wahre Isomerien identen Materie existiren nicht.

ter dem Namen der Isomerie sind noch mehr Beispiele in den organischen Reihen.

Von den letzteren habe ich bereits vor einiger Zeit (Dies. Ann. Bd. 119) die Beobachtungsdaten mitgetheilt, kann daher hier wohl im Kurzen die Werthe des Refractions- und Dispersionsvermögens mittheilen. Sind obige Erwägungen bezüglich der optischen Werthe von *Polymerien* richtig, so müssen auch die Zahlen von *M* und *N* ident seyn;

Es sind auch in nachstehenden

{ Aldehyd	$C_2 H_4 O$	$M = 0,001239$	$N^2 = 0,01416$
{ Buttersäure	$C_4 H_8 O_2$	$= 0,001243$	$= 0,01376$
{ Aceton	$C_3 H_6 O$	$= 0,001345$	$= 0,01576$
{ Capronsäure	$C_6 H_{12} O_2$	$= 0,001351$	$= 0,01535$
{ Valeral	$C_5 H_{10} O$	$= 0,001451$	$= 0,01672$
{ Valerians. Amyl	$C_{10} H_{20} O_2$	$= 0,001450$	$= 0,01630$

die Werthe einander gleich. Man kann daher annehmen, die in diesen Stoffen auftretende Materie ist ident nur im wechselnden Multiplum gebunden.

Anders zeigen sich die Verhältnisse bei den organischen Isomeren. Den früheren Entwicklungen zufolge können diese Isomeren entweder als Polymerien der identen Materie betrachtet werden, oder sie sind procentuale Isomeren (möglich auch Polymerien), in welchen jedoch die Materie nicht mehr ident ist, sondern die auftretenden Grundstoffe Modificationen erlitten haben. Man könnte diesen letzten Fall, um ihn sowohl von den früher besprochenen Allotropien, also auch von den Polymerien oder Metamerien einer identen Materie zu trennen, mit dem Worte *Allomerie* bezeichnen. Alle meine früheren minder präcis vorgetragenen Sätze über diesen Gegenstand ziehe ich zurück.

Durch Vergleichung der Refractions- und Dispersionsäquivalente  $\mathfrak{M}$  und  $\mathfrak{N}$  läßt sich das Vorkommen beider Annahmen in der Natur beweisen.

Die Derivaten der Fettsäuren und deren Methylverbindungen sind Metamerien analogen chemischen und physi-

kalischen Charakters, könnten daher eventuell als Polymerien betrachtet werden.

Die Zahlenwerthe sind:

		$n_D$	$n_D$
{ Propionsäure	$C_3H_6O_2$	0,0859	8,325
{ Essigsaures Methyl	$C_3H_6O_2$	0,0873	8,345
{ Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	0,1333	12,372
{ Propions. Aethyl	$C_5H_{10}O_2$	0,1327	12,161.

Allein die Identität des optischen Charakters beschränkt sich nur auf diese und ähnliche Fälle analoger, durch Derivation auseinander entstandener chemischer Verbindungen. Höhere selbstständige Verbindungen, selbst wenn sie bisher als isomer angesehen wurden, haben verschiedene optische Werthe, und daher auch nothwendiger Weise verschiedene Molecularzustände der Materie

		$n_D$	$n_D$
{ Mandelöl	$C_{10}H_{18}O$	0,2449	21,835
{ Cajeputöl	$C_{10}H_{18}O$	0,2344	30,960
{ Anilin	$C_6H_7N$	0,1605	31,550
{ Picolin	$C_6H_7N$	0,1472	17,880

und ähnliche Fälle lassen sich bereits aus der Kenntniss der höheren procentual-isomeren Reihen angeben und ich verweise bezüglich derselben auf die Capitel XI, XIII, XIV meiner *optischen Studien*.

Hiermit scheint meine Ansicht über die *Allomerien* mehr als genügend gerechtfertigt.

## VIII. Ueber die Verbindungen des Selens mit dem Jod; von R. Schneider.

In seiner kürzlich veröffentlichten Abhandlung über die Zinnselenide<sup>1)</sup> hat der Verf. — in Uebereinstimmung mit

1) Diese Annalen, Bd. 127, S. 631.

einer älteren Angabe von Trommsdorff<sup>1)</sup> — darauf aufmerksam gemacht, daß zwischen dem Selen und dem Jod ein nur schwaches Vereinigungsstreben besteht. Wie richtig dieß auch ist, so giebt es doch Bedingungen, unter denen diese beiden Elemente zu Stoffen vereinigt werden können, die den Charakter wenn auch loser, doch wahrer chemischer Verbindungen an sich tragen. Solcher Verbindungen bestehen nach den Beobachtungen des Verf. zwei: ein *Jodür* ( $\text{SeJ}$ ) und ein *Jodid* ( $\text{SeJ}_2$ ), die, wie man sieht, den entsprechenden Bromverbindungen analog zusammengesetzt sind.

### 1. Selenjodür ( $\text{SeJ}$ ).

Schon in seiner Abhandlung über das Selenbromür<sup>2)</sup> hat der Verf. angegeben, daß wenn man ein Gemisch aus gleichen Mol. Selenbromür und Jodäthyl — (was nahezu auch gleichen Gewichtstheilen beider Stoffe entspricht). — einige Zeit in einem verschlossenen Gefäße sich selbst überläßt, Zersetzung eintritt unter Bildung von Selenjodür und Bromäthyl. Auf dieß Verhalten muß hier etwas näher eingegangen werden.

Selenbromür und Jodäthyl vermischen sich, anscheinend ohne sofort auf einander einzuwirken, zu einem gleichmäßigen braunen Fluidum. Nach mehrstündigem Stehen scheidet sich aus diesem eine schwarzgraue, zähflüssige, halbmetallisch glänzende Masse aus, die durch Schütteln in der Flüssigkeit vertheilt, schnell wieder als besondere Schicht zu Boden sinkt. Nach 12 bis 24 Stunden wird diese zähe Masse fest und krystallinisch. Die darüber stehende, leicht bewegliche Flüssigkeit zeigt eine dunkelbraune Farbe.

Denselben Erfolg erzielt man, nur in weit kürzerer Zeit, wenn man gleiche Mol. Selenbromür und Jodäthyl in ein Glasrohr einschließt und dieses einige Stunden bis gegen  $100^\circ$  erhitzt. Nach dem vollständigen Erkalten des Rohrs findet man zu unterst in demselben eine vollkom-

1) Neues Journal der Pharm. 12, 2, 45.

2) Diese Annalen, Bd. 128, S. 330.



man gleichmäßige, graue krystallinische Masse, darüber eine leicht bewegliche, braune Flüssigkeit.

Unterwirft man, mag die Reaction bei gewöhnlicher oder bei höherer Temperatur verlaufen seyn, den Inhalt des Rohrs der Destillation, so geht wenig über  $40^{\circ}$  ein durch etwas mitverdampftes Jod licht rosa gefärbtes, leicht bewegliches Fluidum über, das sich in jeder Beziehung wie Bromäthyl verhält. Dasselbe erscheint nach dem Schütteln mit etwas Quecksilber vollkommen farblos, brennt mit grünesäumter Flamme und siedet bei  $41^{\circ}$  C.

Wird, nachdem das Bromäthyl abdestillirt ist, der Rückstand in dem Rohr vorsichtig weiter erhitzt, so schmilzt derselbe unter Auftreten von etwas Joddampf bei 68 bis  $70^{\circ}$  zu einer homogenen, dunkel schwarzbraunen, in dünnen Schichten mit brauner Farbe durchscheinenden Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer stahlgrauen, krystallinisch-körnigen Masse erstarrt. Diese zeigt die Zusammensetzung des Selenjodürs.

- 1) 1,339 Grm. derselben, Anfangs im Wasserbade, zuletzt im Luftbade so lange auf  $100^{\circ}$  erhitzt, als noch Gewichtsabnahme stattfand, hinterliessen 0,518 Grm. Selen. Es betrug also die Menge des verflüchtigten Jods 0,821 Grm.
- 2) 1,215 Grm., mit Wasser übergossen, dem so lange schweflige Säure in kleinen Mengen zugesetzt wurde, bis die Flüssigkeit sich auch nach einigem Stehen nicht mehr gelb färbte, hinterliessen 0,480 Grm. Selen von krystallinisch-körniger Beschaffenheit; aus der Lösung wurden 1,350 Grm. Jodsilber gefällt.

Diese Zahlen entsprechen in genügender Weise der Formel  $\text{SeJ}$ , wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

		Gefunden	
	Berechnet.	I.	II.
Se = 79,5	38,5 Proc.	38,69	39,50
J = 127	61,5 "	61,41 (Diff.)	60,08
	<hr/> 206,5		
	100.		

Hiernach ist klar, daß die Wirkung des Selenbromürs auf Jodäthyl im Sinne der folgenden Gleichung verläuft:



Aber auch durch directe Vereinigung von Selen und Jod kann Selenjodür erhalten werden. Reibt man nämlich Selen und Jod in dem Verhältniß, wie sie im Selenjodür enthalten sind, innig zusammen, so nimmt die Masse vorübergehend eine ganz weiche, schmierige Consistenz an; nach kurzer Zeit wird dieselbe wieder fest und krystallinisch und kann nun leicht zu einem feinen Pulver zerrieben werden. Diefs schmilzt bei etwa  $70^\circ$  zu einer nach dem Erkalten stahlgrauen, krystallinischen Masse, die in ihren Eigenschaften mit dem aus Selenbromür und Jodäthyl erhaltenen Selenjodür vollkommen übereinstimmt.

Das Selenjodür gehört zu denjenigen Verbindungen, die ihre Bestandtheile nur sehr lose gebunden enthalten. Schon bei gewöhnlicher Temperatur läßt dasselbe Jod verdampfen, weit schneller geschieht dies bei höherer Temperatur. Längere Zeit auf  $100^\circ$  erhitzt, verliert es den ganzen Jodgehalt unter Hinterlassung von reinem Selen.

Ebenso wie durch Wärme kann dem Selenjodür das Jod mit Leichtigkeit durch alle diejenigen Stoffe entzogen werden, die als kräftige Lösungsmittel für Jod bekannt sind: so durch Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Weingeist, Jodwasserstoffsäure, Jodäthyl und Bromäthyl. Hieraus erklärt sich auch, daß das bei der Darstellung des Selenjodürs entstehende Bromäthyl braun gefärbt erscheint: es enthält eine geringe Menge Jod gelöst, das dem gebildeten Selenjodür entzogen wurde.

Nach dem eben Angeführten könnte es scheinen, als handle es sich hier nicht sowohl um eine wirkliche chemische Verbindung von Selen und Jod, als vielmehr um ein Gemenge beider Stoffe. Berücksichtigt man indeß die Erscheinungen bei der Bildung des Selenjodürs und den niedrigen Schmelzpunkt desselben, so wird man der Ansicht beitreten müssen, daß eine wenn immer lose, doch wahre chemische Verbindung vorliegt.

Dafür spricht auch das Verhalten des Selenjodürs gegen Wasser. Wird nämlich die feingepulverte Verbindung mit Wasser übergossen, so nimmt dies alsbald saure Reaction an von freier Jodwasserstoffsäure und seleniger Säure; zugleich färbt es sich braun, weil die entstandene Jodwasserstoffsäure einem Theile des noch unzersetzten Selenjodürs direct Jod entzieht. — Da das letztere der Fall ist, so kann die Zersetzung selbstverständlich nicht genau nach der Formelgleichung



verlaufen; da indeß nachweislich Jodwasserstoff und selenige Säure entstehen<sup>1)</sup>, so wird man annehmen dürfen, daß wenigstens ein Theil des Selenjodürs durch das Wasser im Sinne der vorstehenden Gleichung zersetzt werde. Dieser Umstand aber scheint mir mehr für eine wahre chemische Verbindung, als für ein bloßes Gemenge von Selen und Jod zu sprechen.

## 2. Selenjodid ( $\text{SeJ}_4$ ).

Reibt man Selen und Jod in dem der Formel  $\text{SeJ}_4$  entsprechenden Verhältniß innig zusammen, so beobachtet man, wie bei der Darstellung des Selenjodürs (s. oben), vorübergehende Erweichung der Masse mit schnell darauf folgender Erstarrung. Es ist schwer zu beurtheilen, ob hierbei sämtliches Jod sich mit dem Selen verbindet oder ob nur die Bildung von Selenjodür stattfindet, dem der Ueberschuß des Jods mechanisch beigemengt bleibt. — Erhitzt man die erhaltene Substanz, so schmilzt sie bei etwa  $75^\circ$  und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen grauen Masse, die sich äußerlich von dem Selenjodür nur durch eine etwas dunklere Farbe (Stich ins Graublaue) unterscheidet.

Fügt man zu 1 Mol. (21 Theilen) Selenbromid 4 Mol.

1) Es verdient bemerkt zu werden, daß Jodwasserstoffsäure und selenige Säure nur in sehr stark verdünnten Lösungen neben einander bestehen können; wie sie sich beim Zusammentreffen in concentrirten Lösungen verhalten, davon wird weiter unten ausführlicher die Rede seyn.

(33 Theile) Jodäthyl, so findet sofort unter Zischen und Temperaturerhöhung Einwirkung statt: die Flüssigkeit kommt, wenn man nicht durch Eintauchen des Gefäßes in kaltes Wasser die Reaction abschwächt, von selbst (bei etwa 40°) zum Sieden.

Nach beendigter Reaction scheidet sich aus der erkaltenden Flüssigkeit allmählich eine halb metallisch glänzende, zähflüssige, dunkelblaugraue Masse ab, die zuerst an einzelnen Stellen, allmählich aber völlig krystallinisch erstarrt.

Unterwirft man, nachdem die Ausscheidung der festen Substanz beendet ist, das Ganze der Destillation, so geht zunächst bei wenig über 40° eine leicht bewegliche, durch etwas Jod hellroth gefärbte Flüssigkeit über, die sich ganz wie Bromäthyl verhält. Bei weiterem Erwärmen zeigen sich an den Wänden der Retorte ölige Streifen einer hellbraunen Flüssigkeit, deren kakodylartiger Geruch an Selenäthyl erinnert. Dieselbe konnte nicht in einer zur Analyse ausreichenden Menge erhalten werden.

Der Rückstand in der Retorte, der nach dem Erkalten grau aussieht und ein krystallinisches Gefüge zeigt, ist annähernd nach der Formel  $\text{SeJ}_4$  zusammengesetzt.

0,859 Grm. desselben, wiederholt und stark zwischen Fliesspapier abgepreßt, hinterliessen nach der Verflüchtigung des Jods 0,110 Grm. = 12,80 Proc. Selen. Die Formel  $\text{SeJ}_4$  verlangt 13,53 Proc. Selen. Wahrscheinlich hieltete der untersuchten Substanz noch wenig der öligen Verbindung an, wodurch sich natürlich der Selengehalt etwas zu niedrig ergeben mußte.

Nach dem eben Angeführten scheint die Einwirkung des Jodäthyls auf das Selenbromid, in der Hauptsache wenigstens, im Sinne der folgenden Gleichung zu verlaufen:



Einen anderen und zugleich sichereren Weg zur Darstellung des Selenjodids bietet das Verhalten der selenigen Säure zum Jodwasserstoff.

Setzt man zu einer concentrirten wässrigen Auflösung

von seleniger Säure Jodwasserstoffsäure von nicht zu geringer Concentration, so scheidet sich sofort ein dunkel rothbrauner Niederschlag ab, der sich beim Schütteln mit der Flüssigkeit bald zu einer körnigen, schwarzgrauen Masse zusammenballt. Diese Masse, die sich bei der mikroskopischen Betrachtung als vollkommen gleichmäßig und ganz krystallinisch ausweist, besitzt die Zusammensetzung des Selenjodids. Ihre Bildung erklärt sich in folgender Weise:



Es ist rathsam, bei der Darstellung dieses Präparates die Jodwasserstoffsäure der selenigen Säure unter stetem Umschütteln der letzteren ganz allmählich und nur solange zuzufügen, als noch ein deutlicher Niederschlag entsteht. Ein Ueberschuss von Jodwasserstoff ist möglichst zu vermeiden, da durch denselben dem bereits gebildeten Selenjodid ein Theil des Jods entzogen wird<sup>1)</sup>. Der entstandene Niederschlag wird abfiltrirt, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen, zwischen Fließpapier scharf abgepresst und kurze Zeit über Schwefelsäure getrocknet.

1) 1,036 Grm. eines auf diese Weise erhaltenen Präparates gaben nach der vollständigen Verflüchtigung des Jods einen Rückstand von 0,143 Grm. Selen.

2) 1,097 Grm. gaben, mit Wasser und dünner schwefliger Säure (wie oben s. S. 629) behandelt, 0,155 Grm. Selen unter Form eines lockeren zarten Pulvers und 1,734 Grm. Jodsilber.

Diese Zahlen führen zu der Formel  $\text{SeJ}_4$ .

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
Se = 79,5	13,53 Proc.	13,80	14,11
J <sub>4</sub> = 508	86,47 "	86,20 (Diff.)	85,42
<u>587,5.</u>	<u>100,00.</u>		

Das Selenjodid ist äußerlich dem Selenjodür ähnlich,

1) Etwas Jod löst sich gewöhnlich trotz aller Vorsicht, und daher nimmt die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit auch eine mehr oder weniger intensiv braune Farbe an.

nur unterscheidet es sich von diesem durch eine etwas dunklere, blaugraue Farbe und durch einen etwas höheren Schmelzpunkt (75 bis 80°). Im geschmolzenen Zustande ist es schwarzbraun, in dünnen Schichten mit brauner Farbe durscheinend und beim Erkalten zu einer grauen, krystallinischen Masse erstarrend.

Wie das Selenjodür, so verliert auch das Jodid nicht nur beim Erwärmen, sondern auch bei der Behandlung mit den bekannten Lösungsmitteln des Jods seinen Jodgehalt vollständig unter Hinterlassung von reinem Selen.

Auch gegen Wasser scheint es sich dem Jodür ähnlich zu verhalten. Das damit in Berührung gebrachte Wasser nimmt bald saure Reaction an und färbt sich hellbraun, offenbar weil die gebildete Jodwasserstoffsäure einem Theile des noch unzersetzten Jodids Jod entzieht. Doch ist der Angriff, den das Selenjodid durch Wasser erfährt, ein langsamer, und daraus erklärt sich, daß diese Verbindung bei ihrer Bildung innerhalb wässriger Lösungen von Jodwasserstoff und seleniger Säure keine wesentliche Zersetzung erleidet.

---

## IX. *Vorläufige Mittheilung über Selencyan und Schwefelcyan; von R. Schneider.*

---

Bei weiterer Fortsetzung seiner Arbeiten über das Selen hat der Verf. das Verhalten des Selenbromürs gegen Cyansilber einer näheren Untersuchung unterworfen und ist dabei zu bemerkenswerthen Resultaten gelangt.

Es hat sich nämlich gezeigt, daß beim Eintragen von trockenem Cyansilber in eine Auflösung von Selenbromür in Schwefelkohlenstoff Einwirkung stattfindet unter Bildung einer nicht ganz unerheblichen Menge von Selencyan, — des Körpers, der bisher als hypothetisches Radical in der Selen-

cyanwasserstoffsäure und in den Selenocyaniden angenommen wurde.

Das Selencyan wurde aus Schwefelkohlenstoff, worin es übrigens ziemlich schwer löslich ist, in farblosen oder licht gelblich gefärbten, atlasglänzenden, äusserst dünnen Krystallblättchen erhalten, die einen ziemlich geringen Grad von Beständigkeit besitzen. An feuchter Luft färben sie sich durch ausgeschiedenes Selen allmählich roth und lassen zugleich den Geruch nach Blausäure auftreten. Bei der Behandlung mit siedendem Wasser geben sie sofort eine starke Ausscheidung von rothem Selen, während selenige Säure in Lösung tritt und mit den Wasserdämpfen Blausäure entweicht. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entwickeln sie reichlich Ammoniak; der rothe Rückstand besteht wesentlich aus Selenkalium.

Die bei der Analyse dieser Verbindung bis jetzt erhaltenen Zahlen stimmen in genügender Weise mit der Formel  $\text{Se Cy}$  überein.

Die naheliegende Vermuthung, dass das Schwefelchlorür ( $\text{S Cl}$ ) sich gegen Cyansilber ähnlich wie das Selenbromür verhalten möge, hat sich bei den in dieser Richtung angestellten Versuchen vollkommen bestätigt gefunden.

Wird zu einer Auflösung von Schwefelchlorür in Schwefelkohlenstoff trocknes Cyansilber gesetzt, so findet schnell und zwar unter Erwärmung Einwirkung statt, was leicht daran erkannt wird, dass der Geruch nach Schwefelchlorür vollständig verschwindet und dass das Cyansilber sich in ein weisses, krystallinisch-körniges, am Lichte schnell dunkel werdendes Pulver verwandelt. Erwärmt man, sobald der Geruch nach Schwefelchlorür völlig verschwunden ist, das Ganze im Wasserbade bis zum Sieden des Schwefelkohlenstoffs und filtrirt sofort, so scheiden sich aus dem Filtrat beim Erkalten äusserst dünne farblose Krystallblätter in grosser Menge aus. Dieselben zeigen nach dem Abpressen zwischen Fließpapier lebhaften Seidenglanz und besitzen einen stechenden, die Augen zu Thränen reizenden Geruch. Mit Kalihydrat geschmolzen, entwickeln sie

**Ammoniak** unter gleichzeitiger Bildung von **Schwefelkalium** und etwas **Rhodankalium**.

Bei der Analyse der stark abgepressten und getrockneten Krystalle wurden Zahlen erhalten, die der Formel  $\text{SCy}$  gut entsprechen.

Die in Rede stehende Substanz besitzt demnach die Zusammensetzung des Radicals, das in den sogenannten Rhodanverbindungen vorausgesetzt zu werden pflegt, und dieselbe darf vielleicht für das Radical Rhodan selbst angesprochen werden.

Sie ist ausgezeichnet durch einen sehr geringen Grad von Beständigkeit. Selbst in luftdicht verschlossenen Gefäßen aufbewahrt, nimmt sie bald eine hellgelbe, allmählich eine dunkelgelbe Farbe an, verliert zugleich ihren penetranten Geruch und löst sich dann in siedendem Schwefelkohlenstoff nicht mehr vollständig auf. Dagegen löst sich der gelbe Rückstand mit Leichtigkeit in concentrirter Schwefelsäure zu einer fast farblosen Flüssigkeit, aus welcher durch viel Wasser ein hellgelbes, undeutlich krystallinisches Pulver gefällt wird.

Fast will es hiernach scheinen, als wenn die gelbe Substanz, in die sich das Anfangs farblose krystallisirte Product allmählich von selbst verwandelt, identisch sey mit dem sogenannten Pseudoschwefelcyan, — eine Vermuthung, deren Richtigkeit indeß noch der weiteren experimentellen Beweise bedarf.

Ich beschränke mich für jetzt auf diese kurze Mittheilung; bald hoffe ich Ausführlicheres folgen lassen zu können.

Berlin, im December 1866.

---



**X. Ueber die Trennung des Kaliums vom Natrium und mehreren anderen Substanzen vermittelt Platinchlorid; von R. Finkener.**

---

Die Trennung des Kaliums vom Natrium durch Platinchlorid lässt sich auf die übliche Weise nur dann ausführen, wenn die beiden Metalle an Chlor gebunden sind. Nach einem der beiden im Folgenden angegebenen Verfahren gelangt man aber auch in vielen andern Fällen zum Ziel.

**Erstes Verfahren.**

Das Wesentliche desselben besteht darin, dass man aus einer Lösung der Alkalien, welche Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure enthält, durch Platinchlorid unter Zusatz von Alkohol und Aether ein Gemenge von Kaliumplatinchlorid und schwefelsaurem Natron fällt, und dann das letztere Salz durch eine Chlorammoniumlösung entfernt.

Sind zunächst Schwefelsäure-Salze der Alkalien vorhanden, so löst man diese in einer geräumigen Porcellanschale in wenig Wasser auf, setzt Chlorwasserstoffsäure hinzu und darauf so viel Platinchlorid, dass durch fernern Zusatz kein Niederschlag mehr entsteht und die Lösung intensiv gelb gefärbt bleibt. Dieselbe wird nun mit Wasser verdünnt, bis beim Kochen alles Kaliumplatinchlorid sich auflöst, und darauf im Wasserbade bis auf ein sehr geringes Volumen eingedampft, so dass sie, wenn viel schwefelsaures Natron vorhanden ist, beim Erkalten unter Umrühren breiig, aber nicht fest wird. Ein stundenlanges Erwärmen der schon eingedampften Masse auf dem Wasserbade muss vermieden werden. Zu dem erkalteten Rückstand setzt man allmählich unter Umrühren, anfangs in kleinen Portionen, das 15 bis 20fache Volumen eines Gemisches aus 2 Vol. Alkohol vom spec. Gew. 0,8 und 1 Vol. Aether, lässt den Niederschlag sich etwas absetzen, bringt ihn auf ein Filtrum und wäscht ihn mit dem Gemisch von

Alkohol und Aether so lange aus, bis das Filtrat vollkommen farblos ist. Der Rückstand besteht aus Kaliumplatinchlorid und schwefelsaurem Natron mit einer geringen Menge von saurem schwefelsaurem Natron, enthält aber kein Platinchlorid, wenn nicht etwa einige beim Eindampfen entstandene größere Krystalle von schwefelsaurem Natron etwas Mutterlauge einschließen, was übrigens nicht unbedingt nachtheilig wirkt. Er wird auf dem Filtrum mit einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung von Chlorammonium, in welcher das schwefelsaure Natron sich leicht auflöst, möglichst rasch ausgewaschen, bis das Filtrat vollständig frei ist von Schwefelsäure. Füllt man anfangs das Filtrum ein oder zwei Mal bis an den Rand mit der Lösung an, so wird darauf das Papier von derselben benetzt.

Nach der so ausgeführten Trennung der beiden Metalle bleibt noch die Bestimmung des Kaliums in dem mit Chlorammoniumlösung durchtränkten Kaliumplatinchlorid übrig. Zu diesem Zwecke nimmt man, so wie das Auswaschen beendet ist, das Filtrum aus dem Trichter, schlägt den oberen Rand zusammen, drückt es auf den Boden eines großen Porcellantiegels, und trocknet es in einem Luftbade bei etwas über  $100^{\circ}$ . Nach dem vollständigen Trocknen erhitzt man den Tiegel vorsichtig, bis das Filtrum verkohlt ist, ohne daß es anfängt zu verglimmen, legt einen durchbohrten Deckel auf, leitet Wasserstoffgas hinein und erhitzt wieder gelinde, bis das austretende Wasserstoffgas mit Ammoniak keine Nebel mehr bildet. (Die Reduction des Kaliumplatinchlorids durch Wasserstoffgas geht schon bei  $240^{\circ}$  ziemlich rasch vor sich). Alsdann läßt man den Rückstand unter Wasserstoffgas erkalten, zieht das Chlorkalium durch Wasser aus, dampft ein, vertreibt noch etwa vorhandenes Chlorammonium und wägt das Chlorkalium, oder bestimmt es, besonders bei geringen Mengen, durch Titriren mit salpetersaurem Silberoxyd. Hat man nur wenig Kaliumplatinchlorid erhalten, so löst man dieses auf dem Filtrum in kochendem Wasser, dampft die Lösung in einem Porcellantiegel ein, vertreibt das Chlorammonium, erhitzt den Rückstand in Wasserstoffgas und titrirt in dem Tiegel.

Die Bestimmung des Kaliums aus der Menge des metallischen Platins kann zu hoch ausfallen, besonders wenn bei bedeutenden Mengen schwefelsauren Natrons und einem grossen Ueberschuss von Platinchlorid die Lösung so weit eingedampft wurde, dass sich schwefelsaures Natron abschied. Wählt man diesen Weg, so kann man das Auswaschen des Niederschlags mit einer Lösung von Chlorammonium unterlassen.

Das Natrium ist bei nicht zu geringen Mengen zum grössern Theil in der Chlorammoniumlösung und zum kleinern in der alkoholischen Lösung enthalten, und kann aus beiden Lösungen durch Abdampfen erhalten werden, was aber sehr mühsam ist.

Sollen andere Verbindungen der Alkalien untersucht werden, so führt man diese durch Erhitzen mit Schwefelsäure in Schwefelsäure-Salze über, oder versetzt auch nur die Auflösung mit einer zur Bildung von Schwefelsäure-Salzen hinreichenden Menge von Schwefelsäure, wenn die dadurch frei werdende Säure, wie dies bei der Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Arseniksäure und Borsäure der Fall ist, nicht nachtheilig wirkt. Ein nicht gar zu grosser Ueberschuss von Schwefelsäure hat keinen merklichen Nachtheil.

Analysen verschiedener Gemenge von gewogenen Portionen schwefelsauren Kalis und Natrons, auf diese Weise ausgeführt, gaben folgende Resultate:

Angewendet		Erhalten		Daraus berechnet	
I.	0,3902 <sup>grm</sup> K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,3338 <sup>grm</sup> K Cl		0,3901 <sup>grm</sup> K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	1,1402 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,4430 Pt		0,3912	»
		1,1418 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			
II.	0,2966 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,2535 K Cl		0,2962	»
	0,6692 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,3404 Pt		0,3006	»
III.	0,0303 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,0260 K Cl		0,0304	»
	0,9840 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6,95 C.C. AgNO <sub>3</sub> <sup>1)</sup>		0,0303	»

1) Die angewendete Silberlösung enthielt 5,45<sup>grm</sup> Silber im Liter.

	Angewendet	Erhalten	Daraus berechnet
IV.	0,0022 <sup>grm</sup> $K_2SO_4$ 1,5064 $Na_2SO_4$	0,65 C. C. $AgNO_3$	0,0028 <sup>grm</sup> $K_2SO_4$
V.	0,9714 $K_2SO_4$ 0,0286 $Na_2SO_4$	0,0304 <sup>grm</sup> $Na_2SO_4$	

Die Trennung der beiden Metalle nach dem befolgten Verfahren ist indess, wie sich auch schon aus der Analyse V ergibt, keine vollständig scharfe, das erhaltene Chlorkalium enthält etwas Natrium und das schwefelsaure Natron etwas Kalium. Näheren Aufschluss hierüber gewähren die folgenden Versuche.

VI. Das aus einer Lösung von 6 Grm. schwefelsauren Kalis und 20 Grm. Chlornatrium nach Zusatz von 14 C. C. Schwefelsäurehydrat auf die beschriebene Weise gefällte und vom schwefelsauren Natron getrennte Kaliumplatinchlorid wurde durch etwas Wasser und Alkohol von dem größten Theil des Chlorammoniums befreit und darauf umkrystallisirt. Die bei Ausführung dieser Operationen erhaltenen vier abfiltrirten Lösungen, nämlich das überschüssige Platinchlorid gelöst in Alkohol und Aether (a), das schwefelsaure Natron gelöst in Chlorammoniumlösung (b), das Chlorammonium gelöst in Wasser und Alkohol (d) und die von dem umkrystallisirten Kaliumplatinchlorid getrennte Mutterlauge (e) wurden nun, jede für sich, weiter untersucht, und zwar wurde in den beiden ersten das Kalium und in den beiden letzten das Natrium bestimmt. Die Lösung (b) enthielt kein Platin.

VII. Der vorige Versuch wurde wiederholt mit den Abänderungen, daß das gefällte Kaliumplatinchlorid vor dem Eindampfen der Lösung nicht erst in kochendem Wasser gelöst, und, als das schwefelsaure Natron durch Chlorammoniumlösung in 1½ Stunden ausgezogen war, vor der weiteren Behandlung noch mit 60 C. C. dieser Lösung in kleinen Portionen 3 Stunden lang ausgewaschen wurde. In diesen 60 C. C. (c) wurde sowohl das Kalium als das Natrium bestimmt.

Die Resultate dieser beiden Versuche sind:

VI.	VII.
a) 0,0017 Grm. KCl	0,0030 Grm. KCl
b) 0,0065   "   "	0,0134   "   "
c) { —   "   "	0,0308   "   "
—   "   "	0,0044   "   Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
d) 0,0041   "   Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,0033   "   "
e) 0,0092   "   "	0,0216   "   "

Es sind also folgende drei Fehlerquellen vorhanden:

1. Die Fällung des Kaliumplatinchlorids auf die angegebene Weise ist keine ganz vollständige.

2. Kaliumplatinchlorid wird durch eine Lösung von Chlorammonium zersetzt.

3. Das auf dem beschriebenen Wege erhaltene Kaliumplatinchlorid enthält Natrium.

Bei der Bestimmung des Kaliums aus der Menge des Platins fällt die zweite und vielleicht auch die dritte Fehlerquelle weg, es können dabei aber andere Fehler sich geltend machen.

*Erste Fehlerquelle.* — Die durch den Alkohol und Aether nicht ausgeschiedene Menge Kalium (0,03 Proc. und 0,06 Proc.) wird gewöhnlich von keinem merklichem Einfluß auf die Genauigkeit einer Analyse seyn. Zu bemerken ist hier aber, daß beim Eindampfen von Kaliumplatinchlorid mit einer grossen Menge verdünnter Schwefelsäure in einer Retorte im trocknen Luftstrom bei 100° sich Chlorwasserstoffsäure, wenn auch nur in sehr geringer Menge, verflüchtigt, und daß nach dem Vermischen der eingedampften Lösung mit Alkohol und Aether etwas schwefelsaures Platinoxid aufgelöst bleibt.

Die Fällung des Kaliums gelingt zwar auch fast vollständig ohne vorheriges Eindampfen der Lösung, aber der dann entstehende Niederschlag scheint neben Kaliumplatinchlorid und schwefelsaurem Natron auch etwas schwefelsaures Kali zu enthalten, und zwar mehr, wenn die Fällung durch Alkohol und Aether plötzlich geschieht, als wenn allmählich, wie die drei folgenden Versuche zeigen.

Bei VIII wurde die Lösung eines Gemenges von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Natron nach Zusatz von Chlorwasserstoffsäure und Platinchlorid (50 C.C. Wasser, 5 C.C. concentrirte Chlorwasserstoffsäure, 2,5 C.C. Platinchloridlösung enthaltend 0,75 Grm. Platin) im Verlauf einer halben Stunde vor und nach mit dem ätherhaltigen Alkohol (700 C.C.) vermischt, wodurch sich anfangs schön gelbes Kaliumplatinchlorid und zuletzt schwefelsaures Natron ausschied. Bei IX (50 C.C. Wasser, 5 C.C. concentrirte Chlorwasserstoffsäure, 2 C.C. Platinchloridlösung enthaltend 0,6 Grm. Platin) und X (25 C.C. Wasser, 2,5 C.C. concentrirte Chlorwasserstoffsäure, 1,5 C.C. Platinchloridlösung enthaltend 0,45 Grm. Platin) wurde der ätherhaltige Alkohol (zu IX 700 C.C., zu X 900 C.C.) auf ein Mal zur Lösung gesetzt. Der dadurch entstehende Niederschlag war gelblich weiß und setzte sich sehr langsam ab. Nach 12 Stunden wurden alle drei Niederschläge filtrirt, mit ätherhaltigem Alkohol und Chlorammoniumlösung ausgewaschen, und zur Bestimmung des Kaliums auf die beschriebene Weise weiter behandelt. Das bei VII erhaltene Chlorkalium enthielt eine Spur Schwefelsäure. Bei VIII und X wurde auch in dem alkoholischen Filtrat das Kalium auf gleiche Weise bestimmt ( $\alpha$ ).

	Angewendet		Erhalten		Daraus berechnet
VIII.	0,4376 <sup>grm</sup>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,3737 <sup>grm</sup>	K Cl	0,4367 <sup>grm</sup> K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	1,0795	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,0009	" ( $\alpha$ )	0,0011 "
IX.	0,3540	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,2877	"	0,3362 " "
	0,8925	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			
X.	0,2737	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,2218	"	0,2592 " "
	0,6455	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,0007	" ( $\alpha$ )	0,0008 "

*Zweite Fehlerquelle.* — Der aus der Zersetzung des Kaliumplatinchlorids durch eine Chlorammoniumlösung in Ammoniumplatinchlorid und Chlorkalium herrührende Fehler beträgt bei VI 0,13 Proc. und bei VII 0,26 Proc. des Kaliums. Die bedeutende Abweichung dieser beiden Zahlen hat ihren Grund darin, daß das aus der concentrirten Lösung gefällte fein pulverige Kaliumplatinchlorid die Chlorammoniumlösung nicht so schnell abfließen läßt und auch

wegen der größeren Zertheilung schneller zersetzt wird, als das beim Eindampfen sich abscheidende grob krystallinische Kaliumplatinchlorid.

Zur Bestimmung des Einflusses, welchen die Temperatur der Chlorammoniumlösung und die Gegenwart von etwas Chlorwasserstoffsäure auf die angegebene Zersetzung des Kaliumplatinchlorids ausüben, dienen folgende Versuche.

10 Grm. sehr fein zertheiltes Kaliumplatinchlorid wurden in einem Trichter mit regulirbarem Abfluß bei 22° mit einer bei derselben Temperatur gesättigten Lösung von Chlorammonium ausgewaschen, so daß das Salz von der Lösung fortwährend eben bedeckt war und in einer Stunde ungefähr 80 C.C. Lösung abflossen. Nach einer Stunde wurde die in jeder der vier folgenden halben Stunden abtropfende Lösung für sich aufgefangen. Die einzelnen Portionen hinterließen nach dem Eindampfen und dem Verflüchtigen des Chlorammoniums einen Rückstand, der wesentlich aus Chlorkalium bestand und keine merkliche Menge von Platin enthielt. In den Rückständen der 1. und 2. Portion wurde das Chlor durch Titiren mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd bestimmt. Der Rückstand der vereinigten 3. und 4. Portion wurde gewogen und zur Bestimmung des Kaliums auf die beschriebene Weise mit Platinchlorid behandelt.

Auf fast gleiche Weise wurde untersucht die Zersetzung des Kaliumplatinchlorids durch eine gesättigte Lösung von Chlorammonium bei 13° und bei 1,5°, so wie durch eine bei 22° gesättigte Chlorammoniumlösung, die 1,5 Proc. Chlorwasserstoff enthielt. Die bei 1,5° abfiltrirte Lösung war etwas gelblich gefärbt und enthielt eine geringe Menge Platin; bei der Lösung von 13° und bei der sauren von 22° wurde dies nicht bemerkt.

Chlorammoniumlösung bei 22°.

	Erhalten	Darans berechnet
1. Port.	1,2 C.C. $\text{AgNO}_3$	0,0147 <sup>grm</sup> $\text{K}_2\text{PtCl}_6$
2. Port.	1,1 " "	0,0134 "
3. u. 4. Port.	0,0092 <sup>grm</sup>	0,0301 "
3. u. 4. Port.	2,15 C.C. $\text{AgNO}_3$	0,0263 "

## Chlorammoniumlösung bei 13°.

	Erhalten	Daraus berechnet
1. u. 3. Port.	1,2 C.C. $\text{AgNO}_3$	0,0147 <sup>grm</sup> $\text{K}_2\text{PtCl}_6$
2. Port.	0,5   "   "	0,0061   "

## Chlorammoniumlösung bei 1°,5.

	Erhalten	Daraus berechnet
1., 2. u. 3. Port.	3,8 C.C. $\text{AgNO}_3$	0,0464 <sup>grm</sup> $\text{K}_2\text{PtCl}_6$
4. Port.	0,8   "   "	0,0098   "

## Chlorammoniumlösung bei 22°, enthaltend 1,5 Proc. Chlorwasserstoff.

	Erhalten	Daraus berechnet
1. Port.	18,7 C.C. $\text{AgNO}_3$	0,2283 <sup>grm</sup> $\text{K}_2\text{PtCl}_6$
2. Port.	20,1   "   "	0,2454   "
3. Port.	16,7   "   "	0,2039   "

Von fein zertheiltem Kaliumplatinchlorid werden demnach durch eine bei der angegebenen Temperatur gesättigte Chlorammoniumlösung in einer Stunde zersetzt:

bei 1,5°	0,29 Proc.
" 13°	0,14   "
" 22°	0,27   "
" 22° u. 1,5 Proc. HCl	5,0   "

*Dritte Fehlerquelle.* — Das in dem gefällten Kaliumplatinchlorid enthaltene Natrium lässt sich weder durch eine Lösung von Chlorammonium auch bei längerem Auswaschen (Versuch VII), noch durch verdünnten Alkohol entfernen. Die Menge desselben ist größer, wenn das Kaliumplatinchlorid aus einer concentrirten Lösung, als wenn es aus einer verdünnten gefällt wird. Mit dem Kaliumplatinchlorid sind auf 100 Theile Kalium gefällt: bei VI 0,16 Theile und bei VII 0,35 Theile Natrium.

*Trennung des Kaliums vom Lithium.* — Eine auf die beschriebene Weise ausgeführte Analyse gab folgendes Resultat:

Angewendet	Erhalten	Daraus berechnet
0,4265 <sup>grm</sup> $\text{K}_2\text{SO}_4$	0,3663 <sup>grm</sup> $\text{K}_2\text{CO}_3$	0,4281 <sup>grm</sup> $\text{K}_2\text{SO}_4$
0,6879 $\text{Li}_2\text{CO}_3$	0,4877   Pt	0,4307   "

Wenn Kalium, Natrium und Lithium zusammen vorhanden sind, so kann man zuerst auf die angegebene



Weise, indem man jedoch das Auswaschen mit Chlorammoniumlösung unterläßt, die dem Kalium entsprechende Menge Platin darstellen, und dann aus den vereinigten Lösungen nach Entfernung des überschüssig hinzugesetzten Platinchlorids phosphorsaures Lithion abscheiden.

*Trennung des Kaliums von andern Substanzen.* — Daß die Abscheidung des Kaliums nach dem angegebenen Verfahren auch bei Gegenwart verschiedener anderer Elemente gelingt, zeigt folgender Versuch: Je ungefähr 2 Grm. Arseniksäure, Borax, phosphorsaures Natron, schwefelsaure Magnesia, schwefelsaures Zinkoxyd, schwefelsaures Manganoxydul, schwefelsaures Eisenoxyd, schwefelsaures Nickeloxyd, schwefelsaures Kupferoxyd und Thonerdehydrat wurden in Wasser unter Zusatz von Schwefelsäure gelöst. Die Lösung wurde in zwei gleiche Theile getheilt, und jeder derselben, der eine nach Zusatz einer gewogenen Menge von schwefelsaurem Kali, mit Chlorwasserstoffsäure und Platinchlorid, enthaltend 1 Grm. Platin, versetzt und auf die angegebene Weise behandelt mit dem Unterschiede, daß der im Anfange zum Auswaschen verwendeten Chlorammoniumlösung etwas Chlorwasserstoffsäure zugefügt war. Der eine Theil hinterließ auf dem Filtrum keinen sichtbaren gelben Rückstand, der andere Kaliumplatinchlorid, welches nach der Reduction mit Wasser ausgezogen wurde, dem einige Tropfen Ammoniak zugesetzt waren. Das nach dem Eindampfen der Lösung und Erhitzen des Rückstandes zurückbleibende Chlorkalium war rein bis auf einen geringen Gehalt an Natrium. Das erhaltene Platin schien nicht ganz rein zu seyn.

Angewendet	Erhalten	Daraus berechnet
0,6449 <sup>grm</sup> K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5494 <sup>grm</sup> K Cl	0,6421 <sup>grm</sup> K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	0,7510 Pt	0,6633 „

#### Zweites Verfahren.

Nach diesem Verfahren, das Kalium vom Natrium und Lithium zu trennen, welches sich ebenfalls auch bei Gegenwart von Schwefelsäure, Phosphorsäure und Borsäure anwenden läßt, löst man die zu untersuchende Substanz in

verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf, und versetzt diese Lösung zuerst mit einer concentrirten Platinchloridlösung, hinreichend zur Bildung der Platindoppelsalze der drei Metalle, darauf mit Alkohol und endlich mit Aether. Auf 1 Grm. der Substanz nimmt man 30 C.C. Chlorwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1,05, etwa 4 C.C. Platinchloridlösung, enthaltend 1,6 Grm. Platin, 150 C.C. wasserfreien Alkohol und 25 C.C. Aether. Die Flüssigkeit läßt man unter einer Glasglocke oder in einer verschlossenen Flasche ungefähr einen Tag lang, jedenfalls aber mehrere Stunden, stehen, filtrirt darauf und wäscht den Niederschlag aus mit einem Gemisch von Chlorwasserstoffsäure, Alkohol und Aether in dem oben angegebenen Verhältnisse, bis die Flüssigkeit farblos abläuft; die dann noch anhaftende Chlorwasserstoffsäure entfernt man durch Waschen mit ätherhaltigem Alkohol. Das so erhaltene Kaliumplatinchlorid ist fast rein, und kann zur Bestimmung des Kaliums gewogen werden, wie dies die folgenden Versuche zeigen.

	Angewendet.		Erhalten.		Daraus berechnet.	
I.	0,0121 <sup>grm</sup>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,0357 <sup>grm</sup>	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	0,0127 <sup>grm</sup>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	0,1515	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,0254	K Cl u. Pt	0,0128	"
	0,1021	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,0138	Pt	0,0122	"
			0,0113	Ka Cl	0,0132	"
II.	0,2513	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,7016	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	0,2504	"
	0,0120	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,4973	K Cl u. Pt	0,2502	"
	0,0198	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,2811	Pt	0,2483	"
			0,2135	K Cl	0,2495	"
III.	0,0575	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,1590	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	0,0568	"
	0,0600	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,1134	Ka Cl u. Pt	0,0570	"
	0,0528	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,0635	Pt	0,0561	"
			0,0492	K Cl	0,0575	"

Das bei den drei Versuchen erhaltene Chlorkalium enthielt eine geringe Menge Schwefelsäure. Es wurde daraus schwefelsaurer Baryt erhalten bei I, II und III: 0,0005 Grm., 0,0015 Grm. und 0,0002 Grm.

Berlin, im December 1866.

**XI. Methode für fortlaufende Beobachtungen  
der Meerestemperatur bei Tiefenmessungen,  
vorgeschlagen von  
Werner und Wilhelm Siemens.**

(Mittheilung von Ehrenberg an die Berliner Akademie im Monats-  
berichte Juni 1866.)

---

**D**ie Methode beruht auf der Thatsache, daß der Widerstand der Metalle von ihrer Temperatur abhängig ist. Durch Messung des Widerstandes einer isolirten Drahtrolle, deren Widerstand bei einer bestimmten Temperatur bekannt ist, kann man mithin auf die Temperatur des die Rolle umgebenden Meerwassers schließen. Es ändert sich z. B. der Widerstand des Kupfers für einen Grad der hunderttheiligen Scale um 0,394 Proc.

Diese Methode leidet aber an dem Uebelstande, daß man die Enden der Widerstandsrolle durch sehr gut leitende also dicke Drähte mit dem Schiff verbinden muß, damit der durch die veränderte Temperatur geänderte Widerstand der Zuleitungsdrähte keinen merklichen Fehler hervorbringe. Auch erfordern genaue Widerstandsbestimmungen sehr gute Apparate und experimentelle Gewandheit. Wir haben daher in neuerer Zeit die Methode insofern abgeändert, daß die Widerstandsmessungen ganz fortfallen und die Temperatur der Meerestiefe am Bord des Schiffes durch ein gewöhnliches Quecksilberthermometer abgelesen wird. Es wird dies dadurch ermöglicht, daß die am Ende des zweidrähtigen Kabels, welches als Lothschnur dient, eingeschaltete Widerstandsrolle mit drei anderen am Bord des Schiffes befindlichen genau gleichen Widerstandsrollen und einem Galvanometer mit astatischer Nadel zu einer sogenannten Wheatstone'schen Brücke combinirt wird, wie dies aus nebenstehender Figur zu ersehen ist. Die eine der auf dem Schiffe befindlichen Widerstandsrollen liegt in einem Wasser- oder Oelbade, wel-

ches beliebig abgekühlt oder erwärmt werden kann. Ist die Temperatur des Bades, mithin auch die der in ihm befindlichen Drahtrolle, verschieden von der Temperatur des Wassers, welches die ins Meer versenkte Drahtrolle umgibt, so durchläuft ein Strom das Galvanometer und die Nadel desselben wird abgelenkt. Findet keine Ablenkung statt, so sind die Temperaturen des Meerwassers und des Bades genau gleich. Die Ablesung des in letzterem befindlichen Thermometers giebt mithin die Temperatur der Meerestiefe. Da der eine Zuleitungsdraht dem Zweige der versenkten Rolle, der andere dem der im Bade befindlichen Rolle angehört, und beide gleichmäßig durch das umgebende Meerwasser er-

wärmt oder abgekühlt werden, so ist ihr störender Einfluss vollständig eliminirt. Es können mithin sehr dünne Zuleitungsdrähte benutzt werden, was von bedeutender praktischer Wichtigkeit ist.

Das beim Aufstoßen auf den Meeresgrund ablösbare Gewicht und die Einrichtung zum Heraufholen von Grundproben bleiben unverändert. Die Ersetzung der bisher-

gebräuchlichen Hanfschnur durch ein dünnes zweidrähtiges, mit Hanf umsponnenes Kabel vertheuert allerdings den Apparat ansehnlich und macht ausserdem die Anwendung einer besonderen Vorrichtung zum Aufwinden und Abrollen des Kabels nothwendig; dagegen aber wird die grosse Festigkeit eines solchen Kabels auch den häufigen Verlust der gebräuchlichen Hanfschnur verhüten.

**XII. Ueber ein Mittel, die Sonnenstrahlen im Brennpunkt der Fernröhre zu schwächen;  
von Hrn. Léon Foucault.**

(*Compt rend. T. LXIII, p. 413.*)

**W**enn man die physische Constitution der Sonne mit grossen Fernröhren studiren will, sind gewisse Vorsichtsmaassregeln zur Schwächung der im Brennpunkt concentrirten Licht- und Wärme-Intensität unumgänglich.

Bringt man vor dem Oculare ein schwarzes Glas an, so gelingt es zwar, für die ersten Augenblicke das Auge vor der Intensität der Strahlen zu schützen; allein, wenn die Beobachtung fortgesetzt wird und das Objectiv eine grosse Apertur besitzt, erhitzt sich das Glas, zerspringt, und setzt das Auge den directen Sonnenstrahlen aus.

Zuweilen glaubte man diesem Uebelstande dadurch abzuhelpfen, dass man die Apertur des Objectivs durch ein Diaphragma beschränkte; allein dies Verfahren wirkt nur auf Schwächung der optischen Kraft und besteht also die Probe nicht.

Ferner hat man vorgeschlagen, die Strahlen eine partielle Reflexion unter dem Polarisationswinkel erleiden zu lassen und das Ocular mit einem drehbaren Zerleger zu versehen, um so die Intensität der durchgehenden Strahlen nach Belieben schwächen zu können. Wirklich gelingt

es hiedurch, die Bilder zu schwächen, ohne ihnen eine merkliche Färbung zu geben; allein selten bleibt bei einem so complicirten Verfahren die Schärfe der Bilder unverseht. Das Instrument verliert von seiner optischen Kraft und das muß man gerade vermeiden, wenn große Fernröhre uns über die Umwälzungen auf der Oberfläche der Sonne Aufschluß geben sollen.

Durch meine Arbeit über das Teleskop darauf geführt, eine große Zahl von Glasspiegeln zu versilbern, hatte ich oft Gelegenheit zu bemerken, daß die Metallschicht, deren Glanz so lebhaft ist, zugleich eine Durchsichtigkeit und Klarheit besitzt, die mit der schönsten farbigen Gläser vergleichbar ist. Die Durchsichtigkeit ist so groß, daß man bei Betrachtung der Sonne durch eine dünne Silberschicht deutlich und ohne die geringste Anstrengung die schwächsten Dünste wahrnimmt, die vor der Sonne vorüber ziehen. Ich wurde dadurch natürlich auf die Vermuthung geführt, daß ein versilbertes Glas die farbigen Gläser ersetzen könnte und vor diesen den großen Vorzug hätte, alle nicht durch dasselbe gehenden Strahlen zu reflectiren. Gewiß ein auf einer Seite versilbertes Parallelglas, innerhalb des Fernrohrs in die Bahn der Strahlen gebracht, müßte ein bequemes Mittel zur Sonnenbeobachtung darbieten.

Da diese Silberschicht indess als ein Medium ohne Dicke betrachtet werden kann, so hielt ich es für vorthafter, das Objectiv selber zu versilbern und die Einrichtung des Fernrohrs ganz unverändert zu lassen.

Ich ändere also nichts an den Ocularen, nichts an dem Mikrometer mit seinen Fäden, sondern begnüge mich, die äußere Fläche des Objectivs zu versilbern. Auf diese Weise ist das Instrument geschützt gegen die Hitze der Sonnenstrahlen, welche fast insgesamt gegen den Himmel reflectirt werden, während nur ein Minimum von bläulichem Licht durch die Metallschicht geht, sich auf gewöhnliche Weise bricht und im Brennpunkt ein ruhiges und

reines Bild hervorbringt, welches man ohne Gefahr für das Auge beobachten kann.

Der Umriss der Sonnenscheibe hebt sich scharf von einem schwarzen Himmel ab, die Flecke sind mit Genauigkeit gezeichnet, die Fackeln zeigen sich deutlich, gleichwie die Lichtabnahme nach den Rändern hin, und auf den ersten Blick fühlt man sich mit einem kräftigen Mittel zur Untersuchung ausgerüstet. Die wahre Farbe der Sonne ist durch das Vorwalten der blauen Strahlen etwas verändert, allein die Intensitätsverhältnisse sind so wohl bewahrt, daß man kein Detail verliert; nach Verlauf einer gewissen Zeit ist das Auge an diese bläuliche Farbe gewöhnt und hört auf dieselbe zu empfinden.

Freilich ist ein so zubereitetes Fernrohr, wenigstens eine Zeitlang, bloß für einen Gegenstand geopfert. Vielleicht findet man, daß der Gegenstand das Opfer werth sey. Im Moment, wo die größten Fragen in Betreff der physischen Beschaffenheit der Sonne an Tagesordnung sind, wo die neusten und sinnreichsten Ideen uns den Mechanismus einer so ungeheuren Aussendung von Wärme und Licht zu entschleiern suchen, wäre es unzweifelhaft von Interesse eine Anwendung davon auf ein großes Instrument zu machen.

Läßt man die Frage bei Seite, was wohl der Ursprung der Sonnenwärme sey, und betrachtet nur die ganze Masse des Gestirns als mit einer ursprünglichen Temperatur begabt, so scheint noch der mysteriöse Mechanismus der Vertheilung der durch die Ausstrahlung in den Himmelsraum bewirkten Verlüste undurchdringlich zu seyn. Nicht nur dieser Mechanismus war unbekannt, sondern auch die Frage darnach nicht aufgeworfen. Hrn. Faye gebührt das Verdienst, in jüngster Zeit die Bemerkung gemacht zu haben, daß, wenn man annimmt, die Substanz der Sonne sey ebenso leitend wie der beste metallische Leiter und die Wärme verpflanze sich darin durch bloße Leitungsfähigkeit, die Oberfläche derselben alsdann keinen permanenten Glanz haben würde. Gestützt auf die Theorie der chemischen Dis-

sociation des Hrn. Henri Sainte-Claire Deville zeigt Hr. Faye hierauf, daß in diesem Durcheinander von dissociirten Elementen, aus welchen die Masse gebildet ist, sich aller Wahrscheinlichkeit nach Beweglichkeitsbedingungen vorfinden, welche diesen Elementen erlauben, sich an die Peripherie zu begeben, um sich daselbst reihum mit einander zu verbinden, mit jenem lebhaften und unerschöpflichen Glühen, welche die Photosphäre charakterisirt. Die Wärme wird solchergestalt mit den Körpern aus der Tiefe an die Oberfläche fortgeführt und nicht auf dem Wege der Leitung durch die Substanz hindurchgelassen.

Es ist diese stete Erneuerung von unaufhörlich combinirten und redissociirten Materialien, um deren Auffassung es sich jetzt handelt. Die HH. Faye und H. Deville haben die ersten Ideen ausgesprochen, und ich würde mich glücklich schätzen, wenn ich meinerseits, durch Angabe eines neuen Beobachtungsmittels, etwas zur Aufklärung eines solchen Gegenstandes beitragen könnte.

### **XIII. *Ueber die Bewegung eines freien Theilchens auf einer sich drehenden Kugel;* von Alb. Mousson.**

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus den Schriften der naturf. Gesellsch. in Zürich.)

Die schöne Theorie Dove's über die Windverhältnisse der Erde stützt sich auf die Veränderungen, welche die durch den Gegensatz der heißen und kalten Zone erzeugten Luftwirbel durch die Drehung der Erde erleiden. Der in der Tiefe fließende kalte Nordstrom, nach Gegenden größerer Rotationsgeschwindigkeiten gelangend, dreht sich nach Westen hin und tritt als Passat auf; der in der Höhe fließende warme Südstrom dreht sich nach Osten und bildet den Gegenpassat, der in der gemäßigten Zone herab-



steigend den europäischen Südwest darstellt. Der ganze Wirbel, statt sich in einer verticalen Ebene abzuschließen, wie bei einer ruhenden Erde, legt sich in Folge der Drehung schief, mit seinem obern Theile nach Westen, mit seinem untern nach Osten.

Um über das Maass der Richtungsänderung, je nach dem Ursprung und der Stärke der Bewegung, eine etwelche Vorstellung zu erhalten, reducire man die Aufgabe auf den einfachsten Fall. Ein frei bewegliches Theilchen, der einzigen Bedingung unterworfen, stets auf der Oberfläche einer Kugel zu bleiben, gehe von einem bestimmten Punkte  $A_0$  aus, dessen Lage durch die geographische Länge  $\varphi_0$  und Breite  $\psi_0$  bestimmt sey, und zwar mit einer Anfangsgeschwindigkeit  $w_0$ , die mit dem Meridiane den Winkel  $\beta_0$  bilde.  $\beta_0$  werde im Sinne der Erddrehung und nach Nord + genommen. Man fragt, wie sich Ort, Bewegungsrichtung und Geschwindigkeit, abgesehen von allen Hindernissen, durch die Drehung der Kugel verändern?

Nach  $t$  Secunden gelange das Theilchen nach  $A$ , für welchen Punkt die Werthe  $\varphi, \psi, w, \beta$  gelten.  $R=6366198$  Met. bezeichne den Radius der Erdkugel, die sich in 24 Stunden oder 684000 Secunden (Sternzeit) dreht. Die Geschwindigkeit am Aequator wird seyn

$$V = \frac{2\pi R}{T} = 462,963 \text{ Met.} \quad (1).$$

Da in einer Breite  $\psi$  der Radius des Kreises  $R \cos \psi$  ist, so werden die Rotationsgeschwindigkeiten in  $A_0$ , und  $A$  seyn  $V \cos \psi_0$  und  $V \cos \psi$ .

Man zerlege die Bewegungen  $w_0$  und  $w$  in Theilbewegungen längs dem Meridian

$$v_0 = w_0 \cos \beta_0, \quad v = w \cos \beta$$

und in solche längs dem Parallelkreise

$$u_0 = w_0 \sin \beta_0, \quad u = w \sin \beta.$$

Alle diese Gröfsen betrachte man als *relative* Bewegungen, als diejenigen nämlich, die auf der drehenden Erde wirklich beobachtet werden.

Da  $\sigma$  von der Drehung nicht affiziert wird, so bleibt  $\sigma$  constant

$$\theta = \theta_0, \dots, \theta_{n-1} \quad (2)$$

die Bewegung auf dem Meridiane wird nothwendig eine gleichförmige werden. Misst man alle Winkel einfach in ganzen Graden und nennt  $\alpha = \frac{2\pi}{360} = 0,017453$  die Länge eines derselben auf dem Kreise, dessen Radius Eins ist, so erhält man für diese Bewegung

$$v_0 dt = \alpha R d\psi.$$

Also, wenn  $t$  die Zeit bezeichnet, die von  $A_0$  bis  $A$  erforderlich ist

$$v_0 t = \alpha R (\psi - \psi_0) \quad . \quad . \quad . \quad (3).$$

Sind auf den Parallelkreisen  $u_0$  und  $u$  die *relativen* Bewegungen (positiv genommen im Sinne der Drehung), so stellen  $u_0 + V \cos \psi_0$  und  $u + V \cos \psi$  die *absoluten* Bewegungen dar. Auch diese bleiben unverändert, sobald keine Hindernisse vorhanden sind. Daher hat man

$$u_0 + V \cos \psi_0 = u + V \cos \psi$$

**oder also**

$$u = u_0 + V(\cos \psi_0 - \cos \psi) \quad . \quad . \quad . \quad (4).$$

Die Abhängigkeit von  $\varphi$  und  $\psi$  läßt sich folgendermaassen finden. Auf dem Parallelkreise wird während des Zeitelementes  $dt$  ein Wegelement  $\alpha R \cos \psi d\varphi$  durchlaufen. Man hat also

$$u dt = \alpha R \cos \psi d\varphi.$$

Führt man hier ein: erstens den Werth  $u$  aus (4) und zweitens denjenigen von  $dt$  aus (3), nämlich

$$dt = \frac{\alpha R}{v_0} d\psi,$$

so erhält man nach Division mit  $\alpha R \cos \psi$  die Differentialgleichung zwischen den beiden Variablen  $\varphi, \psi$ .

$$d\varphi = \frac{u_s + V \cos \psi_0}{v_0} \cdot \frac{d\psi}{\cos \psi} - \frac{V}{v_0} d\psi \quad (5).$$

Integriert von  $\varphi_0, \psi_0$  bis  $\varphi, \psi$  giebt sie, da

$$\int_{\psi_0}^{\psi} \frac{d\psi}{\cos \psi} = mlg \frac{\lg(45 + \frac{1}{2}\psi)}{\lg(45 + \frac{1}{2}\psi_0)},$$

wenn  $m = 2,302585$  den Modulus der gemeinen Logarithmen bezeichnet,  $B$  der Abkürzung wegen für den oben angegebenen Ausdruck gesetzt, endlich zur Zurückführung auf Winkel mit  $\alpha$  dividirt wird:

$$\varphi - \varphi_0 = \frac{u_0 + V \cos \psi_0}{v_0} \cdot \frac{B}{\alpha} - \frac{V}{v_0} (\psi - \psi_0) \quad (6).$$

Dies ist die Curvengleichung der Bahn, welche die zwischen  $\varphi$  und  $\psi$  bestehende Abhängigkeit ausdrückt.

Die Gleichungen (2), (3) und (6) enthalten die vollständige Lösung der Aufgabe und liefern aus  $\varphi_0$ ,  $\psi_0$ ,  $w_0$ ,  $\beta_0$ , den Anfangswerthen, für jedes  $\psi$  die zugehörigen Werthe von  $w$ ,  $\beta$  und  $\varphi$  oder  $\varphi - \varphi_0$ .

Zur Anwendung auf einen concreten Fall kehre man die Frage um. Der Zielpunkt sey gegeben, z. B. die Schweiz, für welche  $\psi = 45^\circ$ . Der dort eintreffende Wind sey der Föhn, der sich oft mit großer Hefigkeit in beinahe von Süd nach Nord gehender Richtung einstellt. Nehmen wir also  $w = 30^m$ , die Geschwindigkeit eines sehr heftigen Windes, und  $\beta = 20^\circ$  als die mögliche Abweichung vom Meridian, die noch als Südwind beurtheilt wird. Man fragt, wo auf verschiedenen Breitenkreisen  $\psi_0 = 0, 10, 20, 30, 40^\circ$  der Ursprung verlegt, welche Stärke  $w_0$  und Richtung  $\beta_0$  vorausgesetzt werden müssen um jenen Föhn zu erzeugen? Hier sind  $\psi$ ,  $w$ ,  $\beta$  und  $\psi_0$  die gegebenen Größen,  $\beta_0$ ,  $w_0$ ,  $\varphi - \varphi_0$  die gesuchten.

Schreibt man (2) und (4) in der Weise

$w_0 \cos \beta_0 = w \cos \beta$ , und  $w_0 \sin \beta_0 = w \sin \beta - V (\cos \psi_0 - \cos \psi)$ ,  
so folgt daraus unmittelbar

$$\operatorname{tg} \beta_0 = \operatorname{tg} \beta - \frac{V \cos \psi_0 - \cos \psi}{w \cos \beta} \quad (7)$$

$\beta_0$  bestimmt, erhält man

$$w_0 = w \frac{\cos \beta}{\cos \beta_0} \quad (8).$$

Endlich aus (6) den Längenunterschied

$$\varphi - \varphi_0 = \left( \operatorname{tg} \beta + \frac{V \cos \psi}{w \cos \beta} \right) \frac{B}{\alpha} - \frac{V}{w} \frac{\psi - \psi_0}{\cos \beta} \quad (9).$$

In diese Gleichungen wäre im vorliegenden Falle einzuführen:

$$\psi = 45^\circ, w = 30^m, \beta = 20^\circ, \psi_0 = 0, 10, 20, 30, 40.$$

Die Rechnung für diese verschiedenen Werthe von  $\psi_0$  liefert die folgenden Werthe von  $\varphi - \varphi_0$ ,  $\beta_0$  und  $\psi_0$ .

$\psi_0$	$\varphi - \varphi_0$	$\beta_0$	$w_0$
0	— 134°,205	— 77° 19'	128°,395
10	— 96,359	— 76 35	121,495
20	— 50,305	— 73 51	101,350
30	— 18,475	— 65 59	69,264
40	— 0,821	— 31 71	54,550

Um unter den Verhältnissen zu erscheinen, wie der Föhn in der Schweiz, kann der Ursprung des Windes auf keine Weise nach Westen, sondern er muß, wie das negative Zeichen von  $\varphi - \varphi_0$  andeutet, nach Osten gesucht werden, wo zugleich, gemäß dem negativen Zeichen von  $\beta_0$ , die Anfangsrichtung nach Westen und Norden gerichtet seyn muß. Das Theilchen in allen diesen Fällen beschreibt eine parabelähnliche Curve, die ihren Scheitel nach West, ihre Oeffnung nach Ost gekehrt hat.

Als zweiten Fall denke man sich den Ursprung in der Gegend der Antillen. Dort gehe ein Wind aus mit der Geschwindigkeit  $w_0 = 30^m$  und mit einer rein nördlichen Richtung ( $\beta_0 = 0$ ); man fragt: wenn der Ausgangspunkt in den verschiedenen Breiten  $\psi = 0, 10, 20, 30, 40$  angenommen wird; in welcher Länge  $\varphi - \varphi_0$ , mit welcher Stärke  $w$  und in welcher Richtung  $\beta$ , wird dieser Wind den Breitenkreis  $\psi = 45^\circ$  erreichen?

Die Ausdrücke (7), (8) und (9) wandeln sich durch die Annahme  $\beta_0 = 0$  um in

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{V}{w_0} (\cos \psi_0 - \cos \psi) \quad . \quad . \quad (10),$$

ferner

$$w = \frac{w_0}{\cos \beta} \quad . \quad . \quad . \quad (11),$$

endlich

$$\varphi - \varphi_0 = \frac{V \cos \psi_0}{w_0} \frac{B}{\alpha} - \frac{V}{w_0} (\psi - \psi_0) \quad . \quad (12).$$

In diese Gleichungen sind die Werthe zu setzen

$$\psi = 45^\circ, \varpi_0 = 30'', \psi_0 = 0, 10, 20, 30, 40.$$

Die Rechnung giebt

$\psi_0$	$\varphi - \varphi_0$	$\beta$	$\varpi$
0	84°,874	77° 31'	138'',789
10	74,599	76 52	132,032
20	50,408	74 26	111,790
30	22,792	67 48	79,398
40	3,080	42 17	40,550.

Die Winde, die von irgend einem tropischen Punkte des Antillenmeridianes ausgehen, und an ihrem Ursprunge nördlich fließen, erreichen den Breitenkreis von  $45^\circ$  unter Winkeln, die zwischen West und Südwest liegen. Je südlicher der Ursprung, desto entfernter der Durchschnittspunkt mit dem Breitenkreise von  $45^\circ$  und desto schiefer die Richtung. In gleichem Sinne wirkt eine vom Meridian mehr und mehr nach Osten gerichtete Anfangsbewegung. Es ist daher ganz unmöglich, daß ein Antillenwind mit den Bewegungsverhältnissen des Föhnes nach der Schweiz gelangen könne.

Allerdings wird man einwenden, daß die Annahme mit Anfangsgeschwindigkeit begabter ungehinderter Theilchen der Bewegung der strömenden Luftmasse nicht ganz entspricht; dennoch scheint mit Rücksicht auf den *oberen* Strom, von dem hier allein die Rede war und auf den die Ungleichheit des Erdreliefs weniger störend einwirken, die Analogie weniger gewagt. Es stellt sich sogar, mit Rücksicht auf die einwirkenden Bewegungsursachen, der hier betrachtete Fall gewissermaassen als eine mittlere Norm dar, um welche die wirkliche Erscheinung nicht allzu bedeutend schwanken kann. Jedenfalls scheint der hier befolgte Weg geeignet, manche sehr vage Vorstellungen über den Einfluß der Erddrehung in ihre richtigen Schranken zu weisen und davor zu warnen, die Winderscheinungen einzelner ungewöhnlicher Epochen allzu streng aus einer einzigen Regel ableiten zu wollen. Obgleich im Allgemeinen bestimmte Hauptströmungen gesetzmäßig die Herrschaft

führen, so liegt es doch wohl im Gebiete der Wahrscheinlichkeit, daß in einer umfassenden Luftmasse, wie die Atmosphäre, die über verschiedenen Meeren und Continenten sich ausbreitet, zeitweise Störungen des regelmäßigen Ganges eintreten, in denen vorübergehend ganz andere Windströmungen zum Durchbruche kommen. Als eine solche Störung hat man vermuthlich den *wahren Föhn* zu betrachten. Doch darf man diese heftigen Luftströmungen, die durch eine fast süd-nördliche Richtung, eine ungemeine Heftigkeit, hohe Hitze, eine ganz ungewöhnliche Trockenheit, endlich durch eine eigenthümliche Trübung der Luft sich auszeichnen, nicht mit den warmen Regenwinden verwechseln, die stets von SW. und WSW. einfallen und offenbar nicht als der vom Ocean kommende niedersteigende Passat sind.

#### XIV. *Aufserordentlicher Meteorsteinfall in Ungarn.*

(Aus Hrn. Haidinger's Mittheilungen in No. 18 und 21 des Anzeigers der K. Akad. in Wien, 1866.)

Dieser Fall ereignete sich am 9. Juni d. J. (1866) Nachmittags zwischen 4 und 5 Uhr, bei vollkommen heiterem Himmel, zu Knyahinya, anderthalb Meilen nördlich von Nagy-Berezna, welches fünf Meilen Nordnordost gen Nord von Unghvár liegt, im *Ungher Comitete* in Ungarn. Ein gewaltiger Knall, wie von hundert gleichzeitig abgeschossenen Kanonen, erregte die Aufmerksamkeit. Man gewahrte nun von Norden her ein kleines Wölkchen, etwa zehn Mal so groß wie die Sonne geschätzt. Von diesem aus wurden nach allen Richtungen grauliche Rauchstrahlen ausgeschleudert, keine Lichterscheinung. Zwei bis drei Minuten nach dem Knalle hörte man ein Getöse, wie wenn Steine an einander schlugen, welches 10 bis 15 Minuten dauerte. Sodann fiel besonders bei Knyahinya und dem benachbarten Stricsawa eine Anzahl Steine herab.

Die wenigen Steine, welche nach dem Falle berührt wurden, waren *warm*, wie von der Sonne beschienen, nicht kalt, wie frühere Angaben besagt hatten. Die meisten Stücke wurden erst nach Stunden und selbst nach Tagen berührt: so große Scheu hatte die gewaltige Erscheinung hervorgebracht.

Nach dem Berichte eines Hrn. Pukáts, der die Ausgrabung des größten der gefallen Steine veranlaßte, war es eine Masse im Ganzen von *fünf und einem halben Centner*. Er hatte beim Einschlagen in eine Wiese eine Grube von vier Fuß Tiefe und vier und einem halben Fuß Durchmesser zurückgelassen, und war etwas von NO. gen SW. geneigt, im Ganzen elf Fuß tief in den Boden eingedrungen. Hier lag er in zwei nahe gleich große Stücke zerbrochen. Beide Stücke befinden sich gegenwärtig im K. K. Hofmineraliencabinete zu Wien.

In der Nähe des ganz großen fand sich noch ein Stein von  $73\frac{1}{2}$  Pfund, so wie noch mehre von an 30 Pfund, bis 6 Pfund, viele zu zwei Pfund, ein Pfund bis herab zu  $\frac{1}{2}$  Loth. Auch die kleinsten sind nach allen Seiten über-  
rindet.

Eine Schätzung von tausend Stück bleibt wohl innerhalb der Wirklichkeit, ebenso ein angenommenes Gesamtgewicht von 8 bis 10 Centnern <sup>1)</sup>.

Die Fläche, auf welche die Steine herabfielen, wird in nordwest-südöstlicher Richtung auf zwei Meilen in Länge, und drei Viertelmeilen in Breite geschätzt.

An entfernteren Orten, wie zu Unghvar, 6 Meilen südsüdwestlich, Rakamaz bei Tokay, 16 Meilen südwestlich, und Szent Miklos im Liptauer Comitatz, 28 Meilen westlich, wurde das Meteor als Feuerkugel gesehen, von einigen Beobachtern zertheilt in zwei und mehre leuchtende Kugeln.

1) Eine Analyse von dieser Steinmasse, der größten, die man kennt, ist bisher noch nicht gemacht; nach einem nach Berlin gekommenen Stücke zu urtheilen, scheint indess ihre Zusammensetzung nicht von der gewöhnlichen abzuweichen.

## XV. *Dauer der Licht-Eindrücke.*

---

**U**m zu ermitteln, ob die Dauer der Licht-Eindrücke nach der Farbe des Lichtes verschieden sey <sup>1)</sup>, bedient der Abbé Laborde sich folgender Vorrichtung. Durch eine Spalte von 3<sup>mm</sup> Breite und 6<sup>mm</sup> Höhe läßt er Sonnenlicht in ein dunkles Zimmer eintreten, und stellt hinter derselben eine Metallscheibe auf, die am Rande mit ähnlichen Oeffnungen versehen ist, und durch ein Uhrwerk mit abzumessender Geschwindigkeit in Rotation versetzt werden kann. In einem Abstände von etwa einem Meter fängt er das Licht mit einer matten Glasplatte auf, stellt sich hinter dieselbe und läßt nun die Scheibe rotiren. Anfangs erscheint das Bild gleichförmig weiß; so wie aber die Geschwindigkeit zunimmt, sieht man es successive blau, grün, rosenroth, weiß, grün, blau. Nach dem letzten Blau und bei noch mehr gesteigerter Geschwindigkeit erscheint das Bild wiederum weiß. Das Auge zerlegt also das weiße Licht *zeitlich*, wie es ein Prisma *räumlich* thut (*Compt. rend. T. LXIII, p. 87*).

1) Die Frage dürfte übrigens schon durch Plateau's Versuche (*Ann. Bd. XX (1830) S. 304*) bejaht worden seyn. P.

---



# **N a m e n r e g i s t e r**

**zum**

**Jahrgang 1866.**

---



(Die Bände 127, 128, 129 sind durch VII, VIII, IX bezeichnet.)

**A.**

Arndt, Zur theoret. Berechn. d. Vergrößer. beim Mikroskop VII, 451. — Gegenbemerck. von F. Place VII, 656. — Erwiderung darauf VIII, 632.

**B.**

Baxendell s. Roscoe.

Beetz, W., Ueber Wasserstoff-Entwickl. an d. Anode VII, 45. — Ueb. d. Einfluss d. Magnetisirung auf Länge u. Leitungswiderst. d. Eisenstäbe VIII, 193. — Ueb. d. Tönerotirender Stimmgabeln, VIII, 490. — Ueber Widerstandsbestimmungen an Thermosäulen IX, 520.

Bermann, O., Ueber d. mehrfachen Bilder in ebenen Glasspiegeln VII, 450.

Blaserna, P., Nachträgl. üb. d. Zusammendrückbark. d. Kohlensäure u. atmosph. Luft bei 100°, VII, 174.

Börsch, Spectralapparat und Reflexionsgoniometer IX, 384.

Bohn, C., Studie über d. Absorption d. Wärme- u. Lichtstrahlen VII, 382. — Ueber e. Instrument z. Messen d. horizontalen Entfern. u. d. Höhenunterschiedes IX, 238.

Bothe, F., Das Tangenten-Photometer VIII, 628.

Braun, O., Ueber e. rein magnetische Wärme-Compensat. d. Bifilar-Magnetometers VII, 433.

Brezina, A., Ueber e. neue Modificat. d. Kobell'schen Stauroskops u. d. Nörremberg'schen Polarisationsmikroskops VIII, 446.

Broughton, J., Ueb. einige Eigenschaften d. Seifenblasen VIII, 641.

Buchner, O., Neue Meteoriten IX, 350.

Buff, H., Experimental-Untersuchungen über d. Volta-elektr. Induct. VII, 57.

Bunsen, R., Ueb. d. Erscheinung. beim Absorptionsspectr. d. Didyms, VIII, 100.

Burckhardt, F., Die Contrastfarben im Nachbilde IX, 529.

**C.**

Carl, Ph., Neuer Commutator VII, 640.

Clausius, R., Ueb. d. Bestimm. d. Disgregation e. Körpers u. d. wahren Wärmecapacität VII, 477. — Ueb. d. relativen Intensitäten d. direct. u. zerstreut. Sonnenlichts IX, 330.

**Cooke, J. P.,** Ueber d. Wasserlinien d. Sonnenspectr., VIII, 298.

### D.

**Dahlander, G. R.,** Zur Theorie e. rotirend. Flüssigk., deren Molecüle sich gegenseitig anziehen IX, 443.

**Daubrée,** Meteoritenfall zu St. Mesmin, IX, 174.

**Delafontaine,** Ueber d. Zusammensetz. d. molybdäns. Salze d. Alkalien, VII, 293.

**Desains, P.,** Ueb. d. Drehwirkung, welche d. Quarz auf d. Polarisationsebene der brechbaren Strahlen des Spectrums ausübt VIII, 487.

**Descloizeaux,** Neue Untersuch. über d. opt. Eigensch. natürl. u. künstl. Krystalle u. die Veränderungen derselben durch d. Wärme IX, 345. — Bemerkk. zum Aufsatz von F. Pfaff, IX, 479.

**Ditscheiner, L.,** Zur Theorie d. Spectral-Apparate IX, 336. — Optischer Versuch IX, 340.

**Dub, J.,** Ueber d. Bessinnung d. Kupferdrahts der elektromagnetischen Spiralen VII, 237.

**Dumas, W.,** Ueber d. Bestimm. d. Wärmeleitungsfähigkeit dünner Metallstäbe, IX, 272 u. 393.

### E.

**Eccher, A. v.,** Ueber d. Benutz. v. Eisenchlorid zu galvan. Säulen IX, 93.

**Eckhard, C.,** Der gegenwärtige Thatbestand d. Lehre von d. Hydrodiffusion durch thier. Membranen VIII, 61.

**Edlund, E.,** Experimentaler Beweis, daß d. galvan. Strom unabhängig von d. entwickl. Wärme feste Körper ausdehnt IX, 15.

**Emsmann, H.,** Prioritäts-Ansprüche in Betreff d. negativen Fluorescenz IX, 352.

### F.

**Feddersen, W.,** Bemerkk. zu Paalzow's Aufsatz über d. Wärme d. elektr. Funkens VII, 484.

**Finger, H.,** Ueber d. Krystallisat. d. Einfach-Schwefelnatriums VIII, 635.

**Finkener, R.,** Ueb. d. Trennung d. Kaliums vom Natrium u. mehreren anderen Substanzen mittelst Platinchlorid, IX, 637.

**Fizeau, L.,** Ueber d. Ausdehnung starrer Körper durch d. Wärme VIII, 564.

**Foucault, L.,** Ueber e. Mittel, d. Sonnenstrahlen im Brennpunkt d. Fernröhre zu schwächen IX, 649.

### G.

**Guillemin, C. M.,** Ueber d. Einfl. d. Gestaltung d. Leiter auf d. Entlad. d. elektr. Batterie VIII, 173.

**Graham, Th.,** Ueber d. Absorpt. u. dialyt. Trenn. d. Gase durch Colloidscheidewände, IX, 549.

### H.

**Haidinger, W.,** Außerordentl. Meteorsteinfall, IX, 658.

**Halphen,** Eigenthüml. Diamant von veränderl. Farbe VIII, 176.

**Hankel, W.,** Ueber d. Durchbohr. d. Stanniols durch elektr. Entladungen IX, 135.

**Hartnack u. Prazmowsky,** Ihr Polarisationsprisma VII, 494 und VIII, 336.

**Henrici, F. C.,** Kleine Versuche über elektr. Erscheinungen VII, 646. — Ueber d. Wassergehalt durchnäßt. Erden IX, 437.

**Hörmann, A.,** Neuer Commutator VII, 638.

**Holtz, W.,** Ueber eine neue Elektrisirmaschine (zweiter Aufsatz) VII, 320.

**Hoorweg, J. L.,** Ueber d. Bestimm. der elektromotor. Kräfte VII, 140.

**Hoppe-Seyler, F.**, Ueb. d. Verhalt. d. Gypses in Wasser bei höheren Temp. u. d. Darstell. v. Anhydrit auf nass. Wege VII, 161.

## J.

**Jungk, C. G.**, Bemerk. über Meeresströmungen VII, 642.

## K.

**Knoblauch, H.**, Ueber d. Durchgang d. Wärme- u. Lichtstrahlen durch geneigte diathermane und durchsichtige Platten VIII, 161.

**Knochenhauer, K. W.**, Ueber d. in d. Theorie d. Batterie-Entladung angenommenen Widerstand d. Schließungsbogens VII, 443. — Ueber d. Gültigk. d. äquivalent. Längen im einfach. Schließungsbogen der Batterie VII, 593. — Ueber d. Einfl. d. Ventils auf d. Batteriestrom IX, 78.

**Kobell, F. v.**, Ueber Brezina's Stauroskop IX, 478.

**Kohlrausch, F.**, Beiträge zur Kenntniss der elast. Nachwirkung VIII, 1, 207 u. 399.

**Krönig, A.**, Erwiderung, Mohr's Hageltheorie betreffend VIII, 639.

**Kundt, A.**, Ueber e. neue Art akust. Staubfiguren u. über d. Anwend. derselben z. Bestimm. d. Schallgeschwindigk. in festen Körpern u. Gasen VII, 497. — Ueb. d. Durchgang d. Funken d. Inductorioms durch d. Flamme VII, 159. — Ueb. d. Erzeugung von Klangfiguren in Orgelpfeifen u. üb. d. Wirk. tönender Luftsäulen auf Flammen VIII, 337 u. 496. — Beob. der Schwingungsform tönender Platten durch Spiegelung VIII, 610. — Ueb. einige Arten d. Erreg. von Tönen durch Flammen VIII, 614.

## L.

**Laborde**, Dauer d. Licht-Eindrücke. IX, 660.

**Lamarle**, Ueber d. Stabilität flüssiger Systeme dünner Lamellen, nach Plateau's Bericht VIII, 477.

**Lindig, F.**, Ueber d. Verhalt. d. Glaubersalzlösungen bei Temperatur-Erniedr. VIII, 157.

**Listing, J. B.**, Ueb. einige merkwürd. Punkte in Linsen u. Linsensystemen IX, 466.

## M.

**Mach, E.**, Vorricht. z. mechanisch-graphischen Darstell. d. Schwingungscurven IX, 464.

**Magnus, G.**, Ueber d. Polarisation d. ausgestrahl. Wärme u. ihren Durchgang, durch parallele Platten VII, 600. — Ueber d. Einfl. d. Absorpt. d. Wärme auf die Thaubildung VII, 612.

**Marschall, Graf**, Ueber d. Meteoriten von Sendhadja in Algerien, VII, 349.

**Matthiessen, A.**, Ueber d. Ausdehnung d. Wassers u. d. Quecksilbers VIII, 512. — Bemerk. zu Siemens's Abhandl. „Zur Frage d. Widerstands-Einheit“ IX, 161.

**Mensbrugghe, G. van der**, Ueb. einige sonderbare Wirkk. d. Molecularkräfte b. Flüssigkeiten VII, 97.

**Meyer, O. E.**, Ueber d. Strömung d. Gase durch Capillarröhren VII, 253 u. 353.

**Miller**, Aelterer Meteoritenfall IX, 176.

**Mousson, A.**, Ueber d. Sieden e. rotirenden Flüssigkeit IX, 168. — Ueb. d. Beweg. e. freien Theilchens auf e. sich drehend. Kugel, IX, 652.

**Müller, J.**, Spectralia VIII, 335.

**Müller, W.**, Ueber d. Einwirk. v. Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff auf einige Sauerstoffsalze bei erhöhter Temp. VII, 404. — Ueber d. Abschwäch. d. reducirend. Kraft d. Wasserstoffs durch Beimeng. chemisch indifferent. Gase IX, 459.

## N.

Neumann, E. C. O., Apparat z. direct. Mess. d. Schallgeschwindigkeit in d. atmosphär. Luft VIII, 307.

## P.

Paalzow, A., Ueber d. Wärme d. elektr. Funkens VIII, 126. — Siehe Feddersen.

Pfaff, F., Ueber d. Bestimm. d. Brechungs-Exponenten doppeltbrechend. Substanzen aus ihren Polarisationswinkeln VII, 150.

Pfaundler, L., Ueber d. Wärmecapacität verschiedener Bodenarten und deren Einfl. auf d. Pflanze, nebst krit. Bemerkk. üb. Methoden z. Bestimm. derselben IX, 102.

Pierre, V., Ueber d. durch Fluorescenz hervorgerufene Wärmestrahlung, VIII, 621.

Place, F., Zur Berechn. d. Mikroskop-Vergrößerung VII, 656, — Siehe Arndt.

Plateau, siehe Lamarle.

Prazmowsky s. Hartnack.

## Q.

Quincke, G., Ueber d. Eindringen d. total reflectirt. Lichts in das dünnere Medium VII, 1. — Ueber d. ellipt. Polarisation des bei totaler Reflexion eingedrungenen oder zurückgeworf. Lichts VII, 199. — Ueber Interferenz-Apparate für Schallwellen, VIII, 177. — Ueber d. ellipt. Polarisation d. Lichts bei gewöhnlicher Reflexion VIII, 355. — Ueb. d. ellipt. Polarisation d. Lichts bei metallischer Reflexion VIII, 541. — Herstellung von Metallspiegeln IX, 44. — Ueber Newton'sche Farbenringe u. totale Reflexion des Lichts bei Metallen IX, 177.

Quintus-Icilius, G. v., Ueber d. Abhängigk. d. Strahlungsvermögens der Körper von d. Natur d. umgebenden Mittels VII, 30.

## R.

Rammelsberg, C., Ueb. d. Verbindd. v. phosphorsaur. Natron mit Fluornatrium VII, 158. — Ueber d. niederen Oxyde d. Molybdäns VII, 281. — Zusätze zu Delafontaine's Aufsatz VII, 293. — Ueber d. krystallisirte Chromsäure VII, 492. — Ueber d. isomorph. Mischungen aus überchlorsaur. u. übermangansaur. Kali, u. die angebl. polymere Isomorphie VIII, 169. — Ueber d. krystallisirte Schwefelnatrium VIII, 172. — Ueber d. Isomorphie d. Lithion-salze mit den Kali- und Natronsalzen VIII, 311. — Ueb. d. mit dem Namen Speise bezeichneten Hüttenproducte VIII, 441.

Rath, G. vom, Beitr. z. Kenntn. des Axinit VIII, 20 u. 227. — Ueber d. vulkan. Eisenglanzkrystalle vom Eiterkopf u. die auf demselben aufgewachsenen Augitkrystalle VIII, 420.

Reusch, E., Ueber d. Chrysotil im edlen Serpentin von Reichenstein VII, 166. — Ueber e. Gasbrenner z. Intonation großer Röhren VII, 168.

Rive, A., de la, Ueber d. Schwingungsbewegungen in leitend. Körpern durch vereinte Wirk. des Magnetism. u. d. discontinuirlich. Ströme VIII, 452.

Roscoe, R. E. u. Baxendell, J., Ueber d. relativen chemisch. Intensitäten d. direct. u. zerstreut. Sonnenlichts VIII, 291.

Rose, G., Ueber d. regelmäfs. Verwachsungen bei den, Periklin genannten Abänderungen d. Albits IX, 1.

Rüdorff, F., Ueber Darstell. d. festen Phosphorwasserstoffs VIII, 473.

## S.

Sabine, R., Neue Bestimm. der Quecksilber-Einheit f. elektr. Widerstände VII, 461.

Sandberger, F., Ueber die Umwandl. von Kalkspath in Aragonit IX, 472.

Sals, Baron A. F., Der Meteorit von Tamentit, IX, 176. — Ueber d. chemische Constitution d. Ostsee IX, 412. — Ueber d. Niveauverschiedenheit d. Wasserspiegels d. Ostsee IX, 429.

Scheffler, H., Die Statik d. Netzhaut u. die pseudoskop. Erscheinungen VII, 105.

Schiek, O., Ueber d. Bewegung in widerstehenden Mitteln VII, 524.

Schiff, H., Ueb. sogenannte übersättigte Lösungen IX, 292.

Schimkow, A., Ueb. d. Spectrum d. elektr. Büschel- u. Glimmlichts in d. Luft IX, 508.

Schmid, W., Zersetz. d. Jodbleis durch Licht VII, 493.

Schneider, R., Ueber natürl. u. künstl. Kupferwismutherz VII, 302. — Neue Verbind. v. Schwefelquecksilber u. Schwefelkalium VII, 488. — Beitr. z. Kenntn. d. Zinnselenide VII, 624. — Ueb. d. Selenbromür, VIII, 327. — Ueber Selenbromid IX, 450. — Ueb. d. Verbindd. d. Selens mit d. Jod IX, 627. — Vorläufige Mittheil. über Selencyan u. Schwefelcyan IX, 634.

Schrauf, A., Ueb. d. Ermittl. d. Refractions-Aequivalents d. Grundstoffe VII, 175. — Ueber d. Refractions-Aequivalente u. optischen Atomzahlen der Grundstoffe VII, 344. — Ein Zwillingskrystall von Manganblende VII, 348. — Notiz über d. Mineralvarietäten u. allotropen Modificationen IX, 649.

Schröder van der Kolk, H. W., Ueber d. Deville'sche Dissociationstheorie IX, 481.

Schulze, F., Die Sedimentir-Erscheinungen u. ihr Zusammenhang mit verwandten physikal. Verhältnissen IX, 366.

Siemens, W., Zur Frage d. Widerstands-Einheit VII, 327. — Methode für fortlaufende Beobachtungen d. Meerestemperatur bei Tie-

fenmessungen IX., 647. — Siehe Matthiessen.

Söchting, E., Die chem. Zusammensetz. d. Magneteisens aus d. Pfitschthal VII, 172.

Spörer, G., Beob. an d. Sonne VIII, 269.

Stahlschmidt, C., Ueber einige Reductionsversuche mit Zink IX, 466.

## T.

Töpler, A., Vergleichende Versuche über d. Leistungen d. Influenzmaschine mit und ohne Metall-Belegung VII, 177. — Ueber d. Methode der Schlierenbeobachtung als mikrosk. Hilfsmittel, nebst Bemerkk. üb. d. Theorie d. schief. Beleucht. VII, 556. — Das Princip d. strobosk. Scheiben als vortheilhaftes Hilfsmittel z. opt. Analyse tönender Körper VIII, 108. — Vibrosk. Beob. über d. Schwingungsphasen singender Flammen VIII, 126.

## V.

Valérius, H., Ueb. d. Schwingg. von Glasfäden, die an einem Ende befestigt sind IX, 308.

## W.

Waltenhofen, A. v., Ueber den Lullin'schen Versuch u. d. Lichtenberg'schen Figuren VIII, 589.

Wartha, V., Ueber d. Zusammensetz. d. Wisnerins VIII, 166.

Weber, Rud., Ueber den bei d. Schwefelsäure-Erzeugung stattfindenden Vorgang VII, 543. — Ueb. die Einwirkung des Chlorjods auf Schwefelkohlenstoff u. d. Producte dabei VIII, 459.

Weidner, Die Ausdehn. d. Wassers bei Tempp. unter  $4^{\circ}$  R., IX, 390.

Weissbach, A., Ueb. d. Kupferwismuthglanz VIII, 435.

Wiedemann, G., Inductionsströme beim Tordiren von Eisendrähten, durch welche e. galvan. Strom geleitet wird IX, 616.

Wild, H., Ueber d. Absorpt. der strahl. Wärme durch trockne und feuchte Luft IX, 57.

Wüllner, A., Ueber d. Spannkraft d. Dämpfe v. Flüssigkeitsgemischen IX, 353.

Zoch, J. B., Einiges z. Kenntniss d. chem. Harmonika VII, 580. —

Neues Verfahren z. Mess. d. Schallgeschwindigkeit in Gasen VIII, 497.

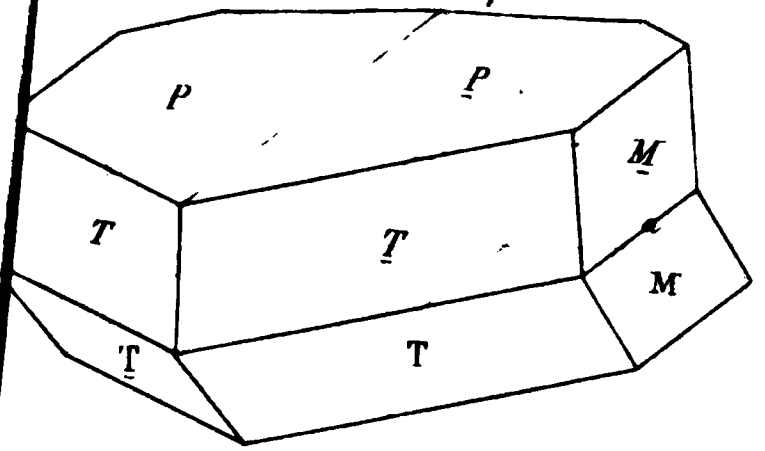
Zöllner, F., Einige Sätze aus d. theoret. Photometrie VIII, 46. —

Resultate photometr. Beob. an Himmelskörpern VIII, 260.

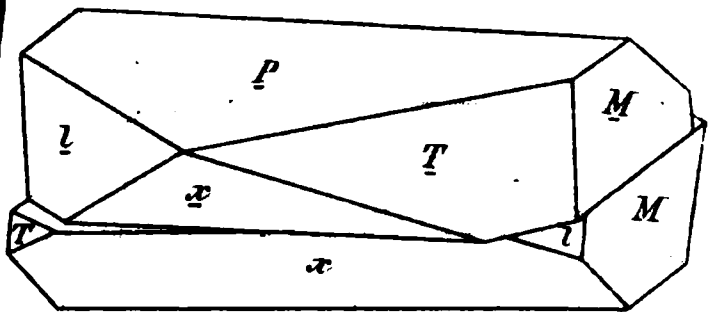
Zöppritz, K., Theorie d. Querschwingg. schwerer Stäbe VIII, 139. — Berechn. von Kupffer's Beob. über d. Elasticität schwerer Metallstäbe IX, 219.



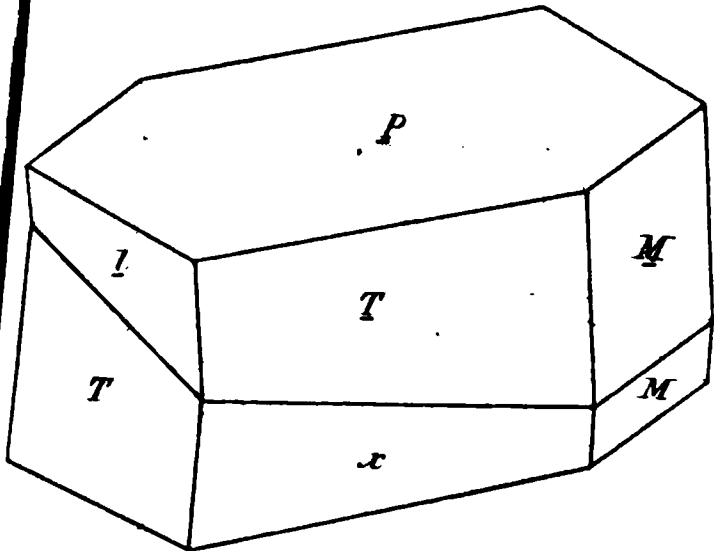
8.



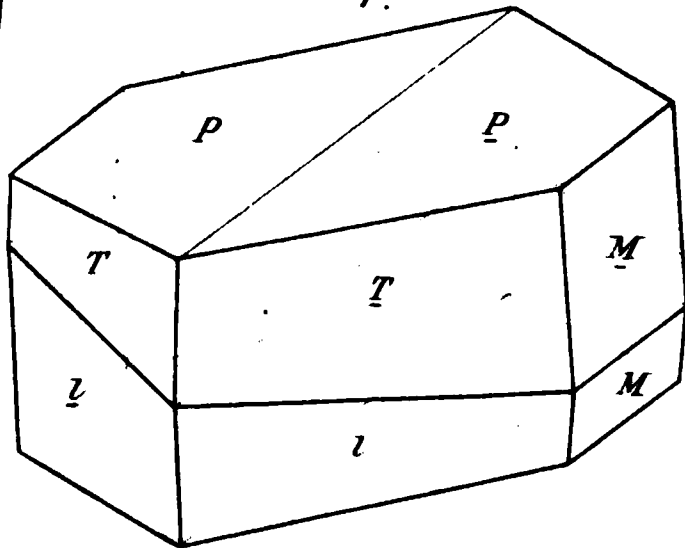
3.



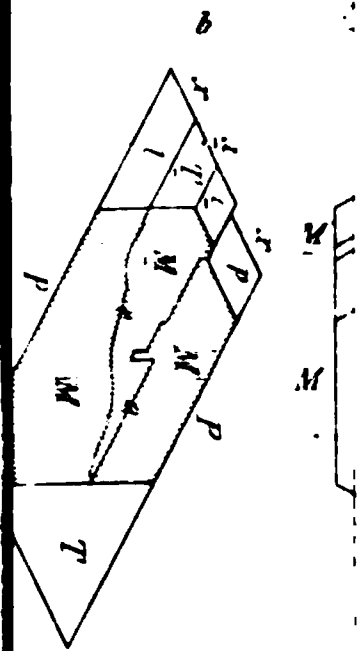
5.



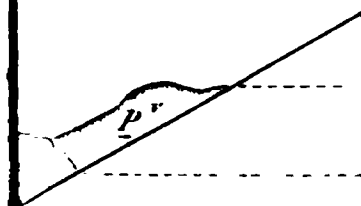
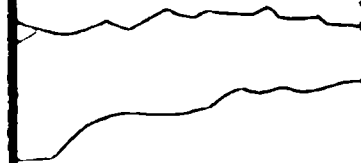
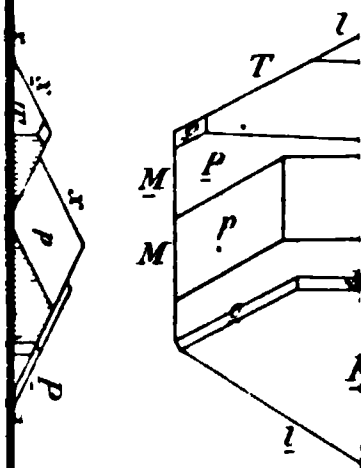
7.







4. 12.



Wagenschi



1615 2



IV.

1901

X







